

T H E S E

présentée à l'Université de NANCY I
en vue de l'obtention du diplôme
de Docteur de l'Université de NANCY
Mention Sciences

par
Alain BRASSENS

S U J E T

**CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU COMPORTEMENT THERMIQUE
DES MINERAIS DE PHOSPHATES
SEDIMENTAIRES**

SOUTENUE LE 26 JUILLET 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

J U R Y

M.	J. BASTICK	Président
M.	P. BLAZY	Examineurs
Mme	M. BASTICK	
M.	C. CHERRIER	

THESE

présentée à l'Université de NANCY I
en vue de l'obtention du diplôme
de Docteur de l'Université de NANCY
Mention Sciences

par
Alain BRASSENS

Licencié es Sciences

Géologue Pétrographe de l'Université de Clermont-Ferrand

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES MINERAIS DE PHOSPHATES SEDIMENTAIRES

SOUTENUE LE 26 JUILLET 1974, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

M.	J. BASTICK	Président
M.	P. BLAZY	Examineurs
Mme	M. BASTICK	
M.	C. CHERRIER	

THÈSE

présentée à l'Université de NANCY I
en vue de l'obtention du diplôme
de Docteur de l'Université de NANCY
Mention Sciences

par

M. WASSER

Docteur en Sciences

Laureat de l'Université de NANCY I

1971

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DU COMPORTEMENT THERMIQUE
DES MINERAUX PHOSPHATES
SÉDIMENTAIRES



SOUTENUE LE 26 JUILLET 1971 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

1971

M.	1.	BASTIC	Président
M.	2.	BLAZY	Examinateur
M.	3.	BASTIC	
M.	4.	CHERON	

A Monsieur Mohamed Karim LAMRANI, Directeur Général
de l'Office Chérifien des Phosphates, Président Directeur Général
du Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Minéraux.

A Monsieur Tahar AMIRA, Président Directeur Général
des Compagnies Minières Tunisiennes de Phosphates.

A Monsieur Max ROBERT, Président Directeur Général
de la Compagnie Sénégalaise des Phosphates de Taïba et Président
Délégué de la Compagnie Togolaise des Mines du Bénin.

A Monsieur R. HARRAT, Directeur de la Division
Phosphates de la Société Nationale Algérienne de Recherches et
d'Exploitations Minières (SONAREM).

En hommage respectueux et en témoignage de ma très
vive reconnaissance pour m'avoir permis d'effectuer ce travail et
grâce à qui cette thèse a pu être soutenue.

A MES PARENTS

En témoignage de profonde affection et de reconnaissance

A MA FEMME

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur R. SAINT-GUILHEM, Ingénieur en Chef des Mines, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique, Directeur Général Technique du Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Minéraux qui a permis la réalisation de ce mémoire dans le cadre de nos travaux de recherches.

Nous remercions vivement Monsieur C. CHERRIER, Directeur du Centre d'Etudes et de Recherches des Phosphates Minéraux pour le soutien bienveillant qu'il nous a toujours accordé tant au cours de nos recherches que pendant la rédaction de ce mémoire. Nous l'assurons de notre profonde reconnaissance pour la confiance, les précieux encouragements et conseils qu'ils nous a prodigués. Nous le remercions pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de siéger dans notre jury d'examen.

Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, nous a fait l'honneur de présider notre jury. Nous l'en remercions vivement et nous l'assurons de nos respectueux sentiments et de notre reconnaissance pour tout l'intérêt qu'il n'a cessé de nous manifester pendant la rédaction de ce mémoire.

Nous remercions également Madame M. BASTICK, Professeur à l'Université de Nancy I et Monsieur le Professeur P. BLAZY, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière qui nous font l'honneur de siéger dans notre jury.

Nos remerciements vont aussi à Madame G. DUCHATELLE, Chef du Service Minéralogie et Pétrographie, qui nous a accueilli dans son Service, a orienté le début de nos travaux et nous a donné toutes facilités pour leur poursuite.

Nous ne saurions oublier nos collègues de laboratoire, tout particulièrement Monsieur R. DIAMENT et Madame R. BALTAKSE pour leur esprit d'amicale coopération. Nous les en remercions très vivement.

Nos remerciements s'adressent aussi au personnel technique et administratif de notre Centre de Recherches pour l'aide qu'il nous a apportée dans la réalisation de ce mémoire.

INTRODUCTION

Les minerais phosphatés sédimentaires carbonatés ou imprégnés de matières organiques constituent d'importants gisements exploités ou potentiels, mais nécessitent un traitement d'enrichissement.

La calcination apparaît comme un moyen particulièrement bien adapté de répondre à ce problème. Elle suppose une technologie élaborée et des investissements importants, aussi n'est-il pas besoin d'insister sur l'intérêt que présente une connaissance approfondie du comportement thermique des phosphates naturels.

Si, dans ce domaine, de très appréciables résultats ont déjà été obtenus, des progrès restent encore à faire, tant sur le plan de l'économie du procédé (mesure de la quantité de chaleur nécessaire à la calcination) que sur celui de la qualité du minerai marchand produit.

Nous rappelons deux particularités essentielles du traitement par calcination.

- 1 - Il provoque une destruction ou une modification moléculaire de certains constituants du minerai
- 2 - Il permet l'élimination ultérieure de CaO et MgO qui jouent un rôle nuisible dans la fabrication des engrais.

Comme nous le verrons, la calcination est un procédé complexe dont la rentabilité ne peut être assurée que si l'on atteint des titres élevés.

Nous avons donc été conduits à réaliser de nouveaux appareils, à en adapter d'autres et à mettre au point de nouvelles méthodes d'étude qui font essentiellement appel aux techniques de l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle.

Le plan de notre travail sera par conséquent le suivant :

- I - Place et intérêt de la calcination dans l'industrie des phosphates
- II - Composition minéralogique des minerais phosphatés
- III - Etude du comportement thermique des phosphates sédimentaires par analyse thermogravimétrique
- IV - Etude du comportement thermique des phosphates sédimentaires par analyse thermique différentielle
- V - Etude des minerais calcinés

Conclusion générale

I - PLACE ET INTERET DE LA CALCINATION DANS L'INDUSTRIE DES PHOSPHATES

L'écorce terrestre recelle d'énormes réserves exploitables de phosphate de chaux dont l'évaluation exacte fait intervenir des données complexes qu'il ne nous appartient pas de développer ici. Un ordre de grandeur peut néanmoins être fixé ; les spécialistes les moins optimistes estiment ces réserves à 40 milliards de tonnes tandis que pour d'autres elles se montent à 80 milliards de tonnes. Ces réserves sont localisées en majeure partie en Afrique du Nord (plus de 50 % pour le Maroc et le Sahara) ; le reste se répartit principalement entre les U.S.A. (20 % avec des teneurs moins élevées) et l'URSS (15 % dans des régions d'accès difficile). (1) (2)

La production mondiale sans cesse croissante atteint maintenant 100 millions de tonnes par an. L'exploitation a d'abord concerné les gisements riches actuellement en voie d'épuisement : teneurs en phosphate tricalcique de l'ordre de 75 %, tel le minerai produit par la mine de Khouribga au Maroc. Ces minerais nécessitent seulement une préparation mécanique simple (broyage, criblage, séchage). Aujourd'hui les pays producteurs sont amenés à mettre en exploitation des minerais à plus basse teneur pour répondre à une demande croissante ou s'assurer un approvisionnement national tandis que de nombreux pays désireux de développer une production de phosphate de chaux s'attachent à mettre en valeur des gisements jusqu'ici inexploités. Ces minerais nécessitent un traitement d'enrichissement pour être concurrentiels. De nombreuses mines sont actuellement équipées d'installations qui produisent des phosphates marchands au moyen de simples coupures granulométriques. Deux procédés sont surtout utilisés :

- la voie sèche comporte une préparation mécanique suivie d'une séparation pneumatique
- la voie humide, un débouillage suivi d'un deschlammage, ou encore une flottation.

D'autres techniques font également l'objet d'études approfondies au stade du laboratoire ou de l'usine pilote : séparation électrostatique, séparation en milieu dense..... (3) (4) (5) (6).

Tous ces procédés s'appliquent aux minerais dont la gangue, même abondante, n'est pas intimement associée à la matière phosphatée. Ils sont par contre inefficaces pour de nombreux minerais dont la gangue est incluse dans les éléments phosphatés, ou forme avec ceux-ci des agglomérats très consolidés. C'est le cas d'importants gisements d'Afrique du Nord jusqu'ici inexploités, à gangue calcaire ou riche en matières organiques. La nécessité d'éliminer ces gangues motive une évolution des techniques qui se traduit par la mise en oeuvre de procédés complexes qualifiés

de "chimiques" par opposition à ceux qui utilisent des propriétés physiques ou mécaniques (densité, état de surface, distribution granulométrique). La calcination qui entraîne des réactions au sein de la masse est classée parmi les méthodes chimiques. Elle répond aux problèmes posés par ces types de gisements.

Dans son ensemble un traitement par calcination peut comporter trois opérations successives : (7)

- le prétraitement
- le traitement thermique
- le post-traitement

Le prétraitement et le post-traitement facultatifs sont, suivant la nature du minerai et la technologie employée, retenus ou abandonnés.

- a) Le prétraitement qui permet un enrichissement préalable peu onéreux élimine les fines particules siliceuses en partie responsables de la formation de clinkers qui entravent la libération de la chaux et perturbent le fonctionnement des calcinateurs (collages)
- b) Le traitement thermique : il convient de distinguer les effets primaires et les effets secondaires.
 - 1) les effets primaires : ils concernent l'élimination sous forme gazeuse du dioxyde de carbone (CO_2) des carbonates, de l'eau, des matières organiques.

Nous distinguons deux aspects :

- l'enrichissement pondéral : La dissociation des carbonates et la vaporisation de l'eau se traduisent par une perte de masse pouvant atteindre 10 à 15 %. A titre d'exemple, un minerai tunisien titrant sur brut 61,80 % de phosphate tricalcique est porté à 68,50 % par simple traitement thermique, avec un rendement masse de 89,9 %. Cet enrichissement est particulièrement intéressant lorsque la gangue du minerai traité est incluse dans les éléments phosphatés.
- l'épuration par élimination des matières organiques présentes dans tous les minerais sédimentaires.

A ces effets chimiques, s'ajoute l'action mécanique de désagré-
gation due à la dissociation des carbonates qui conduit à la formation
de chaux vive pulvérulente. Ce processus permet la libération des éléments

phosphatés et par conséquent leur séparation de la gangue.

2) les effets secondaires : au cours de la montée en température, les éléments phosphatés subissent de profondes modifications de leurs propriétés physiques :

- évolution de la structure cristalline de la matière phosphatée
- abaissement de la surface spécifique et fermeture de la porosité des éléments phosphatés.

Les transformations de la gangue s'accompagnent de la formation d'espèces nouvelles tels les silicates de calcium qui fixent une partie de la chaux libérée.

Sur le plan pratique toutes ces réorganisations se traduisent par un abaissement de la "réactivité" des minerais calcinés vis-à-vis des acides.

c) Le post-traitement : Après le traitement thermique, les éléments phosphatés enrichis et libérés peuvent être séparés de la gangue. Cette opération utilise les techniques appliquées aux minerais crus peu consolidés (lavage, ventilation). A cet égard, il faut signaler qu'un effet de dépoussiérage intervient déjà au cours de la calcination en four tournant et surtout en four par fluidisation.

Ainsi, le post-traitement permet ou complète l'élimination :

- d'un ballast chimiquement inerte
- de l'oxyde de calcium et éventuellement de magnésium.

Ceci se traduit par un abaissement du rapport CaO/P_2O_5 que le traitement thermique seul ne permet pas.

A titre d'exemple, l'enrichissement obtenu sur un minerai tunisien par prétraitement, calcination et post-traitement s'établit ainsi : (teneurs exprimées en phosphate tricalcique BPL % "Bone Phosphate Lime")

	<u>B P L %</u>	<u>CaO/P₂O₅</u>
- Minerai brut de départ	61.80 %	1.66
- Prétraité par voie humide ..	66.79 %	1.65
- Calciné à 950°C	72.63 %	1.65
- Post-traité par voie humide.	75.38 %	1.59

Nous retiendrons du traitement par calcination trois effets essentiels :

- 1 - enrichissement par élimination d'une partie de la gangue sous forme gazeuse (CO_2 , H_2O)
- 2 - enrichissement par élimination de la gangue siliceuse, calcique et magnésienne après sa libération par le traitement thermique
- 3 - épuration par élimination des matières organiques.

L'élimination de l'oxyde de calcium présente un intérêt économique qu'il convient de souligner. Lors de la transformation des minerais marchands, ceux-ci sont soumis à une attaque acide qui aboutit à la fabrication :

- d'acide phosphorique ou de superphosphate par attaque à l'acide sulfurique
- de "super triple" par attaque à l'acide phosphorique
- d'engrais complexes par attaque à l'acide nitrique

Dans tous les cas, la présence d'oxyde de calcium de la gangue augmente la consommation d'acide et diminue la rentabilité de l'opération. Ainsi, la teneur en phosphate monocalcique du superphosphate est abaissée par l'excédent de gypse.

Dans le cas de minerais riches en matières organiques, celles-ci sont libérées lors de l'attaque et forment avec le CO_2 provenant de la destruction des carbonates des mousses qui entravent la marche des réacteurs. De plus, l'acide phosphorique formé à partir de tels minerais est souillé par une partie des matières organiques qui doivent ensuite être éliminées.

Le comportement des minerais phosphatés vis-à-vis du traitement acide destiné à les transformer en produits finis, bien qu'exposé très brièvement, montre l'intérêt du traitement par calcination qui assure la triple élimination des matières organiques, de l'oxyde de calcium et du dioxyde de carbone.

Cette technique, séduisante sous bien des aspects, présente néanmoins certains inconvénients : nous soulignerons sa complexité et son coût élevé.

Ainsi, une usine de traitement par calcination qui doit assurer une production de l'ordre d'un million de tonnes par an nécessite de lourds investissements.

Deux types de fours sont actuellement employés :

- d'une part les fours tournants qui utilisent une technologie directement inspirée des cimenteries : calcinateurs de 100 mètres de longueur. Cette technique peut être améliorée dans le cadre de son adaptation à la calcination des minerais phosphatés (Temps de séjour écourté).
- d'autre part les fours fluidiseurs de moindre capacité, le diamètre de la sole ne peut dépasser 8 mètres, qui doivent être montés en parallèle. Trois unités de ce type assurent par exemple une production de 900.000 tonnes/an.

Le fonctionnement des fours de calcination est également coûteux. Un traitement thermique à 950°C consomme en moyenne 20 kg de fuel par tonne de minerai. Ainsi, les matières organiques nuisibles au cours de l'attaque acide sont fort utilement éliminées grâce à l'apport calorifique lié à leur combustion. Par exemple, la calcination, en four à cuve, du minerai tunisien de Kalaa-Djerda, riche en matières organiques, ne nécessite que 5 kg de charbon à la tonne.

Ces quelques données montrent la nécessité d'une étude préalable très approfondie du comportement thermique du minerai proposé à la calcination afin d'obtenir au meilleur prix un produit marchand aussi compétitif que possible.

Dans le présent travail, nous étudierons essentiellement les effets primaires du traitement thermique.

Le problème sera abordé, d'une part sous l'aspect pondéral :

- Etude analytique de la perte à la calcination dans le but de l'améliorer tout en assurant une libération optimale des éléments phosphatés
- Etude des minerais après traitement thermique pour en contrôler les effets

d'autre part, sous son aspect calorifique : mesure des quantités de chaleur absorbées ou dégagées par le minerai au cours du traitement thermique afin de calculer au plus juste la quantité de combustible nécessaire au traitement.

Les méthodes mises au point pour atteindre ces objectifs seront décrites.

Nota bene :

Les effets secondaires qui interviennent davantage sur la qualité du produit calciné que sur l'enrichissement du minerai feront l'objet d'une annexe. Ils sont également fort complexes et mériteraient de plus amples développements.

II - COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES MINÉRAIS PHOSPHATES

II.1 - La matière phosphatée

Dans l'écorce terrestre, le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques. La plus largement répandue, et par suite la seule à présenter une grande importance économique, est l'apatite de formule



qui cristallise dans le système hexagonal. (8) (9)

Ce minéral ne correspond pas à une espèce unique, il appartient en réalité à une famille dans laquelle on observe d'importantes substitutions.

Ces substitutions affectent en premier lieu l'halogène. Ainsi, les ions Cl^- et OH^- peuvent se substituer en proportions variables au fluor pour donner :

- la chlorapatite
- l'hydroxyapatite

En second lieu les substitutions concernent l'ion PO_4^{3-} . La plus fréquente est celle de CO_3^{2-} ou, selon certains auteurs, $\text{CO}_3^{2-}.\text{F}^-$. Ainsi l'apatite de la plupart des gisements sédimentaires est une fluorapatite carbonatée (Francolite).

Enfin l'ion Ca^{2+} est fréquemment remplacé par Na^+ et Mg^{2+} .

Les études entreprises dans notre Centre de Recherches ont également montré la présence d'ions SO_4^{2-} faisant partie intégrante de la molécule phosphatée avec remplacement d'un nombre équivalent d'ions Ca^{2+} par des ions Na^+ . (10) (11)

Les teneurs en CO_2 des apatites naturelles de ces minerais sont de l'ordre de 3 à 4 %, les teneurs en SO_3 de 1 à 5 %. Dans les apatites les plus substituées le phosphore est remplacé jusqu'à une proportion de l'ordre de 25 %. (12) (13)

La matière phosphatée se présente sous des formes extrêmement diversifiées souvent fort difficiles à identifier sur le terrain : rognons, nodules, plaquettes, concrétions, grains de toutes tailles, etc... Dans les gisements d'Afrique du Nord la forme en grains est la plus répandue. La taille de ces grains est variable ; de quelques dizaines de microns à quelques millimètres. Leur courbe de distribution granulométrique présente cependant un maximum très marqué vers 125-160 microns. Ces grains sont fré-

quemment appelés oolithes en raison de leur forme ovoïde, bien que la structure oolithique soit en fait assez rare. Il s'agit en réalité de microagglomérats renfermant des inclusions de nature variée : débris de microorganismes du plancton, particules siliceuses ou carbonatées. Parfois ces pseudo-oolithes sont centrés sur un grain de quartz ou de calcite ou encore sur un microorganisme (radiolaire, foraminifère).

Les éléments d'origine animale sont également bien représentés dans ces gisements : dents de poissons et débris osseux de toute nature (palais de poissons, débris vertébraux, plaquettes osseuses) ; excréments d'animaux marins nommés "coprolithes". Tous ces constituants sont entièrement "phosphatisés".

II.2 - La gangue

La matière phosphatée est associée à des minéraux sans valeur économique qui constituent la gangue et qui peuvent être soit extérieurs aux grains phosphatés (exogangue), soit inclus dans les grains (endogangue). On retrouve dans les assises phosphatées les espèces minérales classiques des séries sédimentaires en abondance variable suivant les conditions particulières de formation des gisements.

1 - Les carbonates : Ils se rencontrent dans la plupart des phosphates sédimentaires sous deux formes principales :

- la calcite CaCO_3 est l'espèce la plus répandue
- la dolomite $\text{Ca, Mg (CO}_3)_2$ - parfois la dolomite est ferrifère et prend le nom d'ankérite $\text{Ca, MgFe (CO}_3)_2$.

La calcite se présente soit en masses cryptocristallines, soit en cristaux de néoformation aux arêtes vives (scalenoèdres). La dolomite se présente sous forme de rhomboèdres trapus souvent zonés. Suivant les cas, les carbonates sont libres, ou constituent une matrice qui cimente les éléments phosphatés ou encore sont inclus dans les grains phosphatés.

2 - Les minéraux siliceux : Ils sont très diversifiés et se rencontrent dans tous les minerais en abondance variable.

Le quartz SiO_2 se présente en grains ronds usés d'origine détritique ou en cristaux de néoformation présentant leurs formes cristallines. Il est fréquemment inclus dans les agglomérats carbonato-phosphatés.

L'opale $\text{SiO}_2, \text{nH}_2\text{O}$ disposée en pellicules présente souvent l'aspect contourné d'un squelette de remplissage des interstices de la roche. Elle semble jouer un rôle important dans la consolidation des agrégats.

La calcédoine, variété fibreuse de quartz, existe également en grains esquilleux.

Divers silicates d'alumine seulement identifiables par diffractométrie des rayons X constituent la partie limoneuse de la gangue en association avec les ultrafins phosphatés ou carbonatés. C'est dans cette fraction que se concentrent les argiles (illite, montmorillonite, sépiolite...). On observe enfin la présence de glauconite, silicate d'alumine de fer et de magnésium hydraté. Ce minéral proche de l'illite, de couleur vert intense, est fréquemment oolithique.

3 - Les sulfates : Ils sont essentiellement représentés par :

- le gypse $\text{Ca SO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$
- l'anhydrite CaSO_4

Le gypse se présente en plaquettes incolores, fibreuses et fragiles, l'anhydrite en grains blancs.

4 - Le fer : Il existe sous forme :

- d'oxyde : hématite Fe_2O_3
- d'hydroxydes: goethite et lepidocrocite FeO, OH

La limonite est un produit jaune terreux ou concrétionné formé par des particules métacolloïdales de goethite fixant l'eau par adsorption.

Ces minéraux se présentent en films et fines particules jaunes maculant les grains de phosphate et de la gangue ou en plaquettes couleur de rouille.

5 - Les matières carbonées : Les minerais phosphatés sédimentaires renferment tous du carbone organique généralement en faible abondance 0,10 % à 0,60 % exceptionnellement 1,5 à 2,0 %. Ce carbone se présente sous deux formes :

- a) Il est engagé dans des matières organiques de nature complexe résultant de la transformation in-situ, au cours de la diagénèse des restes d'organismes vivants phytoplancton, zooplancton et de débris organiques divers enfouis au moment de la sédimentation phosphatée. Ces matières organiques ont été jusqu'ici assez peu étudiées. Les travaux entrepris s'accordent à montrer qu'il s'agit de bitumes, d'acides humiques, fulviques, aminés....
- b) Cependant, l'évolution des matières organiques au cours des temps géologiques aboutit également à la formation d'un matériau riche en carbone selon un processus sans doute proche de la formation des lignites et des houilles.

Ces matières carbonées imprègnent les éléments phosphatés et la gangue en proportions variables liées à la nature du matériau originel et à l'histoire géologique du gisement. Ils sont responsables de la coloration des minerais phosphatés qui va du beige clair au brun foncé quand leur teneur croît.

II.3 - Composition centésimale de deux minerais phosphatés

La composition minéralogique des minerais phosphatés sédimentaires est très variable et dépend essentiellement des conditions du dépôt. Elle oriente le choix du traitement d'enrichissement qui devra être appliqué à tel ou tel minerai. La calcination sera retenue pour les minerais très calciteux ou dolomitiques ou riches en matières organiques ou dont l'apatite est très substituée

A titre d'exemple, nous donnons la composition minéralogique centésimale de deux minerais susceptibles d'être traités par calcination :

1 - Minerai calciteux

Fluorapatite carbonatée et sulfatée	71 %
Calcite	14 %
Dolomite	3 %
Quartz	9 %
Matières organiques exprimées par la teneur en C organique	0,10 %
Divers	3 %

L'apatite de ce minerai renferme 4 % de CO₂ et 1,5 de SO₃.

2 - Minéral mixte renfermant calcite, dolomite et matières organiques :

Fluorapatite carbonatée et sulfatée	83 %
Calcite	5 %
Dolomite	3 %
Silice	6 %
Matières organiques exprimées par la te- neur en C organique	1 %
Divers	2 %

L'apatite de ce minéral est plus substituée que la précé-
dente $\text{CO}_2 = 5 \%$ $\text{SO}_3 = 3 \%$

III - ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES SEDIMENTAIRES PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

III.1 - Description succincte de l'appareil utilisé

L'analyse thermogravimétrique permet de mesurer, en fonction du temps ou de la température, la masse d'un échantillon chauffé ou refroidi suivant un programme de température déterminé. (I4) (I5) (I6)

L'appareil comporte deux ensembles four-thermobalance permettant l'utilisation optimale de la baie de mesure et de contrôle.

- Les balances électroniques "Ugine-Eyraud" dont la portée est de 100 g ont une sensibilité meilleure que 0,1 mg.
- Les chambres d'analyse, étanches, permettent les mesures sous vide, sous pression, sous atmosphère contrôlée.
- Le premier four, d'une inertie thermique pratiquement nulle, peut atteindre sa température maximale (1600°C) en 3 minutes. La chambre d'analyse admet des échantillons de l'ordre du gramme.
- Le deuxième four, dont la température maximale d'utilisation est 1000°C, présente une plus forte inertie thermique (1000°C en 30 minutes). La chambre d'analyse admet des échantillons importants (de l'ordre de 10 g).
- La baie de mesure est dotée d'un programmateur de température électronique, d'un dispositif de rééquilibrage automatique du fléau, d'un dérivateur donnant la dérivée première de la courbe thermogravimétrique et d'un potentiomètre enregistreur à 6 voies.

III.2 - Analyse thermogravimétrique des minerais phosphatés

III.2.1 - Mise en évidence des domaines de température des principales pertes de masse

Les courbes thermogravimétriques des phosphates sédimentaires entre l'ambiante et 1100°C se déduisent toutes d'un même profil type comportant trois pertes de masse successives séparées par deux

zones de relative stabilité thermique :

- première perte entre l'ambiante et 150°C environ
- deuxième perte entre 150°C et 450 à 500°C
- troisième perte au-delà de 450 à 500°C

Les fluctuations liées aux variations des conditions expérimentales et à la composition du minerai sont limitées et ne modifient pas l'allure des diagrammes.

III.2.1.1 - Influence des conditions expérimentales

- Programme de chauffe : l'augmentation de la vitesse de montée en température élève les températures finales de perte de masse mais non les températures initiales, ce qui peut entraîner le chevauchement des réactions.
- Masse de l'échantillon : lorsque la masse de l'échantillon est grande, il se crée dans celui-ci un gradient de température qui provoque un étalement des pertes de masse. Cependant, au niveau de l'échantillon, la pression des gaz dégagés retarde leur élimination, ce qui a pour conséquence pratique une meilleure séparation des pertes de masse et par suite une meilleure résolution des diagrammes d'analyse thermogravimétrique en dérivation. L'analyse d'échantillons volumineux présente par ailleurs d'autres avantages.

Meilleure représentativité de la prise d'essai dont l'hétérogénéité est importante.

Possibilité de soumettre l'échantillon à des déterminations complémentaires.

- Atmosphère du four :

l'admission d'un gaz de balayage, qui entraîne les composés dégagés à mesure de leur apparition, facilite les réactions. Cet effet inverse de l'effet de masse ne perturbe pas la bonne résolution des diagrammes.

La nature du gaz de balayage est choisie en fonction de l'effet recherché. Les dissociations s'effectuent plus aisément sous un courant de gaz inerte différent des gaz émis : azote dans le cas des réactions de décarbonatation ou de deshydratation. Les combustions sont améliorées sous courant d'oxygène.

Les conditions expérimentales influant sur la résolution des courbes d'analyse thermogravimétrique devront donc être précisées sur chaque diagramme. Le but recherché, soit une bonne séparation des réactions, sera obtenu par la recherche des conditions opératoires les mieux adaptées.

III.2.1.2 - Influence de la composition du minerai

Dans des conditions expérimentales données, les pertes de masse précédemment définies varient suivant la nature et l'abondance des constituants éliminés.

Chacune de ces pertes correspond généralement à une superposition de réactions élémentaires caractéristiques du minerai étudié et difficile à mettre en évidence par simple examen de la courbe de perte de masse. L'analyse thermogravimétrique en dérivation TGD donnant la dérivée première de la courbe de perte de masse permet d'établir cette distinction.

Pour des prises d'essai de masse initialement constante (10 g), la quantité de matière dissociée au cours de chacune des réactions influe sur le domaine de température des pertes de masse correspondantes. Cette observation est à rapprocher de l'effet de masse exposé précédemment.

III.2.2 - Début d'identification compte tenu de la composition chimique et minéralogique

III.2.2.1 - Choix des minerais

Cette première approche de l'identification des pertes de masse constitutives des diagrammes T.G. est menée au moyen de quatre minerais provenant de divers gisements d'Afrique du Nord et caractérisés par la nature différente de la gangue . (16)

- type A : gangue essentiellement calciteuse (Figure N°1)
- type B : gangue dolomitique (Figure N°2)
- type C : riche en matières organiques (Figure N°3)
- type D : gangue mixte (matières organiques et carbonates) (Figure N° 4)

La composition chimique de ces quatre minerais est rapportée dans le tableau N° 1 ci-après.

Tableau N° I

Analyses chimiques complètes des minerais type retenus
en % en poids

Echantillon		A	B	C	D
Humidité		0,72	0,84	1,05	0,98
Résultats se rapportant à l'é-					
chantillon séché à 100°C					
Pertes à la calcination CO ₂					
déduit		1,16	2,65	4,63	1,97
Anhydride phosphorique	P ₂ O ₅	26,55	28,99	31,35	30,57
Anhydride sulfurique	SO ₃	1,04	2,50	1,96	3,08
Anhydride carbonique	CO ₂	11,78	7,51	4,84	6,03
Silice totale	SiO ₂	2,88	2,37	3,18	2,61
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	0,82	0,42	0,13	0,39
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	1,31	0,44	0,33	0,36
Oxyde de calcium	CaO	51,94	48,79	50,26	50,71
Oxyde de magnésium	MgO	0,09	1,86	0,42	0,50
Oxyde de sodium	Na ₂ O	0,38	1,37	0,89	1,47
Oxyde de potassium	K ₂ O	0,07	0,15	0,09	0,08
Fluor	F	2,90	3,71	4,02	3,57
A déduire :		100,92	100,70	102,16	101,40
Oxygène correspondant au fluor		1,22	1,56	1,69	1,50
TOTAL		99,70	99,14	100,47	99,20
C organique	C	0,15	0,37	2,20	0,60

III.2.2.2 - Etude des diagrammes (Figures N° I à 4)

Afin de les rendre comparables entre elles, les analyses thermogravimétriques de ces quatre minerais ont été pratiquées selon des conditions opératoires identiques :

- Vitesse de montée en température 200°C/h
- Vitesse de déroulement du diagramme 40 mm/h
- Masse de la prise d'essai 10 g
- Atmosphère dynamique sous balayage d'oxygène permettant la combustion des matières organiques et l'élimination des gaz dégagés par les réactions de dissociation ou les vaporisations.

Les trois pertes de masse successives précédemment définies s'observent sur chacun des diagrammes thermogravimétriques des quatre minerais choisis. (I7) (I8)

Première perte :

Elle s'amorce dès le début de l'échauffement et atteint son maximum de vitesse entre 125 et 140°C suivant le minerai étudié - Minerai A : 125°C - Minerai B : 135°C - Minerai C : 125°C - Minerai D : 140°C. Cette perte concerne l'évaporation de l'eau. L'eau libre contenue dans le minerai et lui donnant un aspect humide "eau d'humectation" a été éliminée par séchage des échantillons à l'air et les pertes enregistrées correspondent à l'humidité retenue par le minerai en équilibre hygroscopique avec les conditions atmosphériques ambiantes. Le comportement de cette eau sera étudié ultérieurement, paragraphe III.3.4.3.1 .

Deuxième perte :

Cette seconde perte, dont l'amplitude varie suivant les minerais, a lieu entre 200°C et 450° à 500°C.

- Minerai A : 220 à 518°C (Figure N° 1)
- Minerai B : 212 à 452°C (Figure N° 2)
- Minerai C : 210 à 475°C (Figure N° 3)
- Minerai D : 223 à 525°C (Figure N° 4)

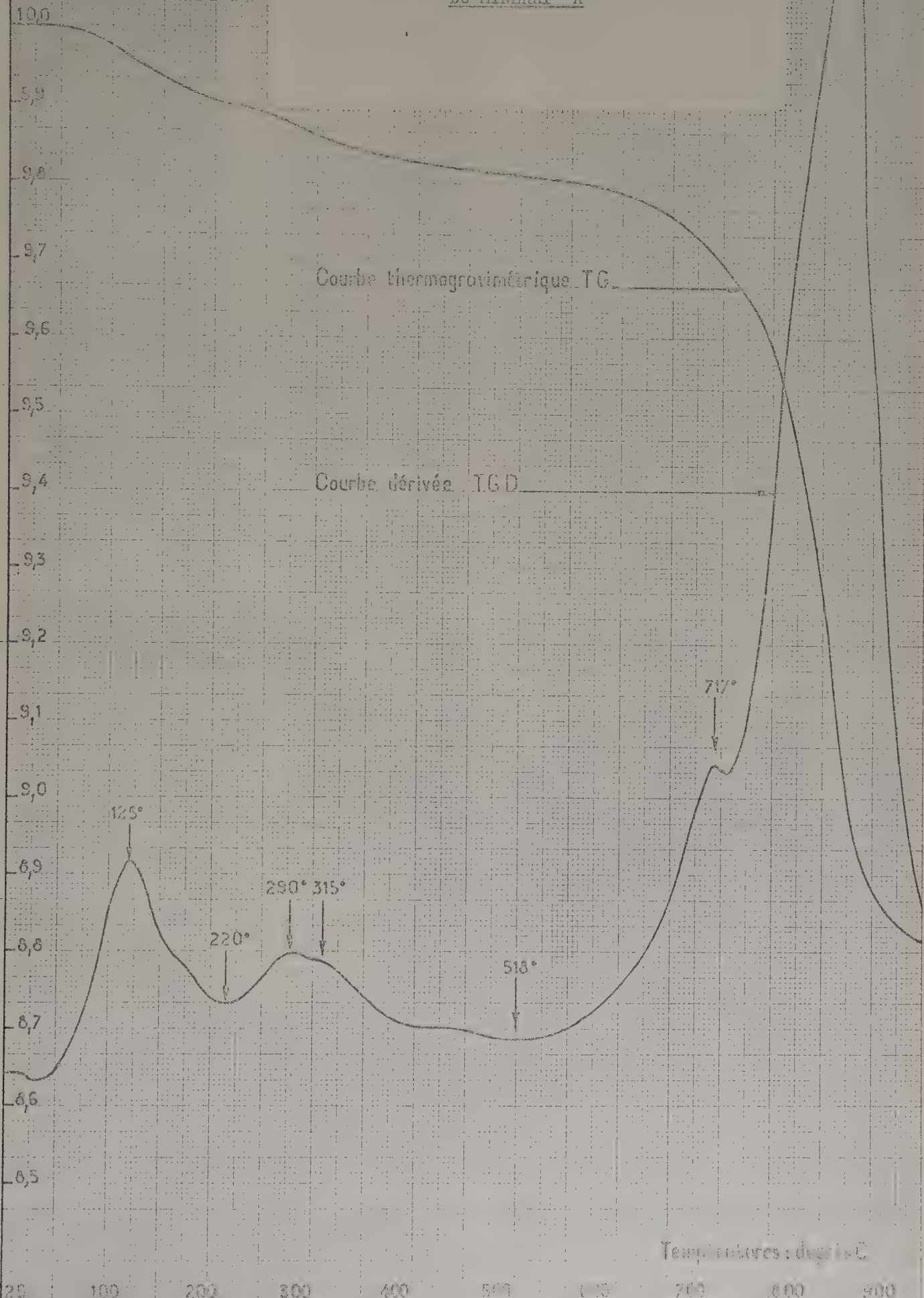
Elle représente, en premier lieu, l'élimination des matières organiques présentes en proportions variables dans tous les phosphates sédimentaires. Leur abondance peut s'exprimer par les teneurs en carbone organique. Ainsi, dans le cas du minerai C (riche en matières organiques), la teneur en C organique du minerai cru s'élève à 2,2 %. Cette perte est très marquée.

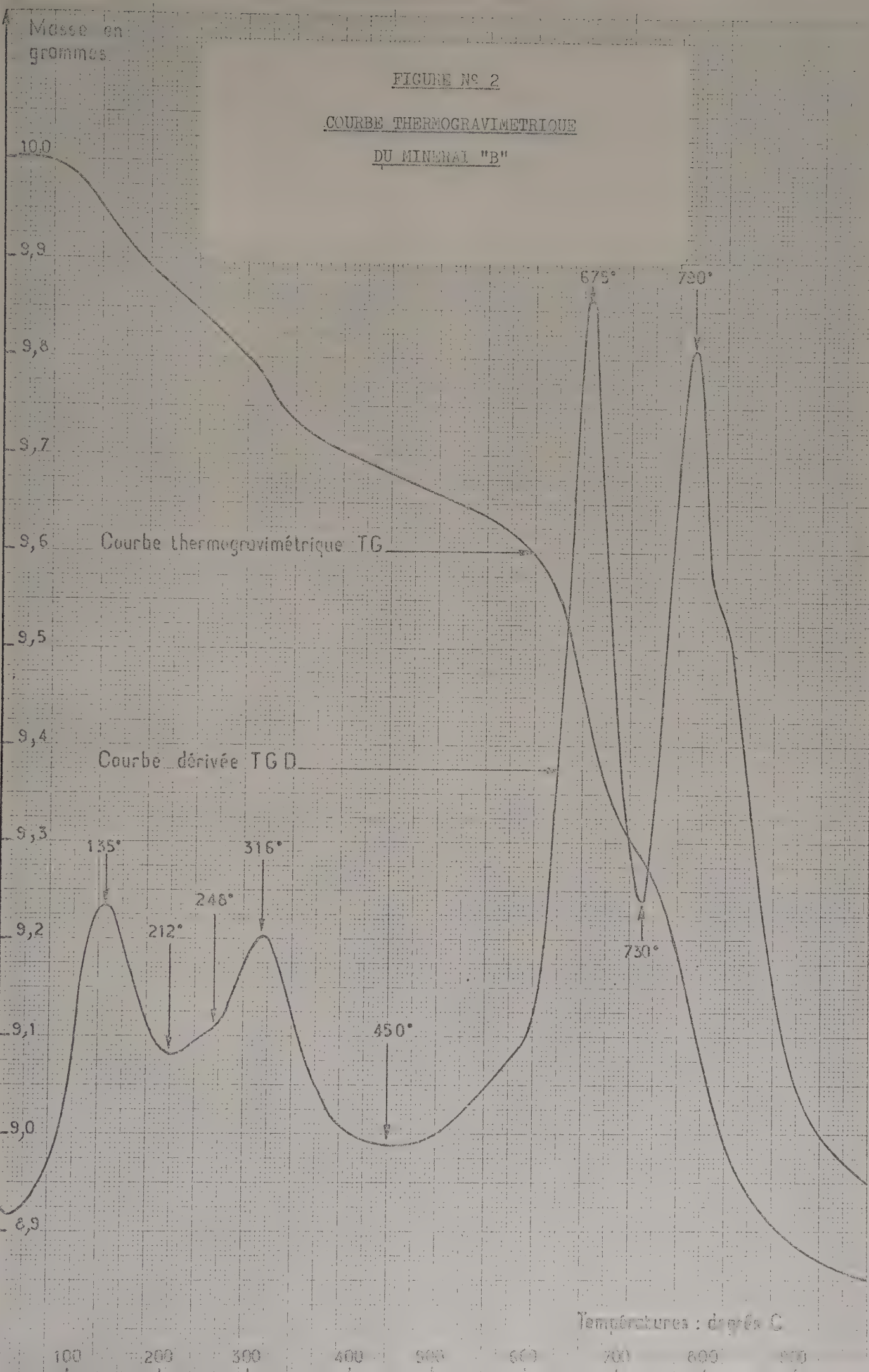
Masse en grammes

FIGURE N° I

COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

DU MINERAL "A"



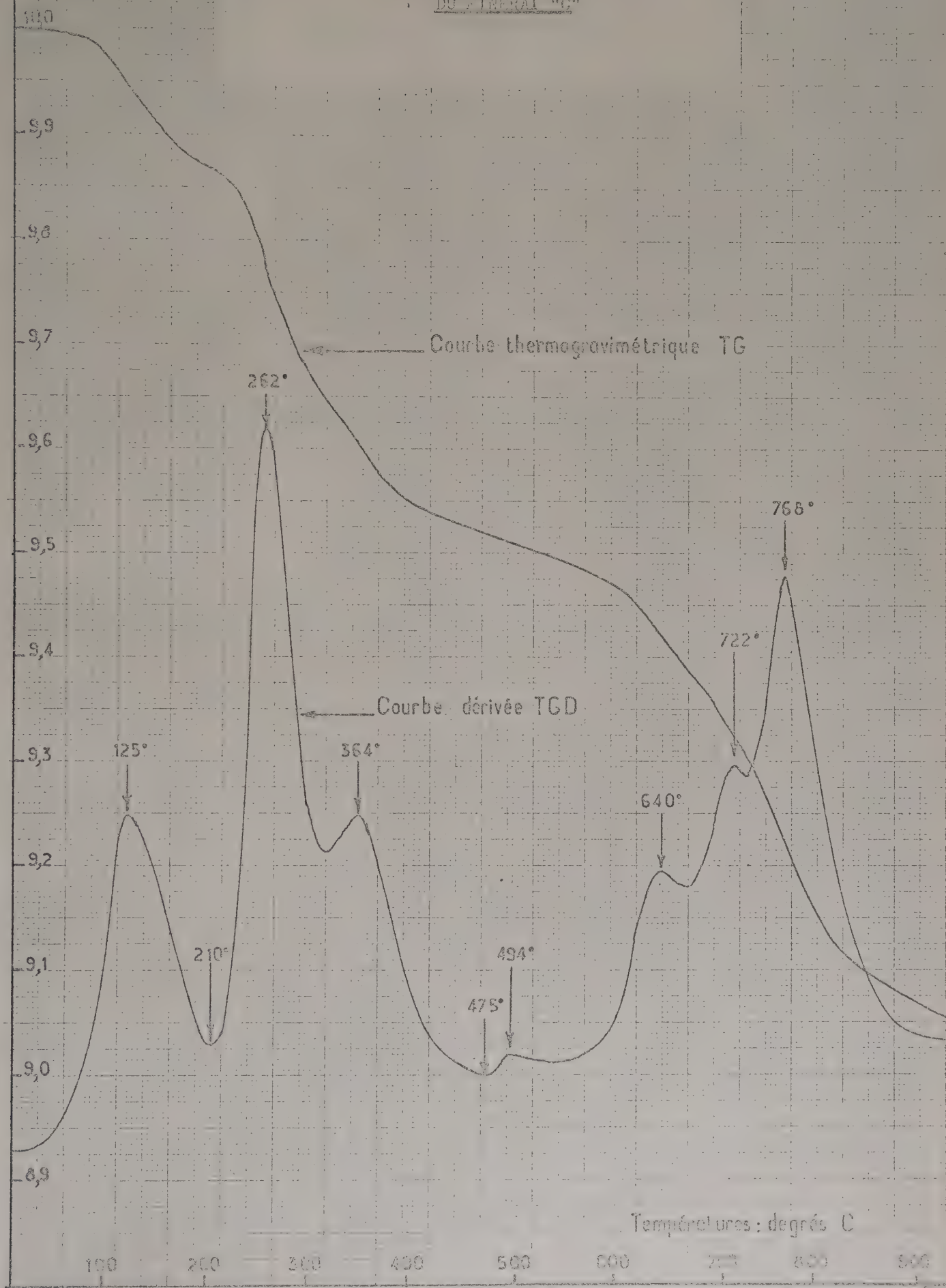


masse en
grammes.

FIGURE N° 3

COUPE THERMOGRAVIMETRIQUE

DU MINERAL "C"



Masse en
grammes

FIGURE n° 4

COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

DU MINERAL "D"

Courbe thermogravimétrique TG

Courbe dérivée TGD

140°

223°

255°

345°

524°

675°

725°

766°

822°

Températures : degrés C

100

200

300

400

500

600

700

800

900

Après calcination en four tournant de laboratoire, sous atmosphère oxydante, à différentes températures, la décroissance des teneurs en C organique suivie par analyse chimique s'établit comme suit :

<u>Nature de l'échantillon</u>	<u>Teneurs C org. %</u>
Mineral cru	2,2 %
Mineral calciné jusqu'à 665°C.....	0,4 %
Mineral calciné jusqu'à 815°C.....	0,06 %

Ces résultats montrent que l'élimination des matières organiques s'effectue principalement avant 665°C. Après calcination à 665°C, les minerais sédimentaires prennent une coloration grise due au carbone résiduel. Enfin, à 815°C les teneurs en carbone organique sont négligeables tandis que le minerai épuré est de couleur vert pale. Ces observations montrent que l'élimination du carbone organique s'effectue en deux étapes:

1ère étape : élimination des matières organiques

2ème étape : élimination d'un résidu riche en carbone provenant d'une part de l'évolution in situ, pendant et après la diagénèse des matières organiques originelles, et d'autre part du cracking au cours de la pyrolyse des matières organiques non dégradées présentes dans le minerai cru.

La perte de masse observée par T.G. sous oxygène pur, entre 210°C et 475°C - minerai C - correspond ainsi à l'élimination des matières organiques.

Cependant, dans le cas de minerais pauvres en carbone organique (minerai A) - C = 0,15 % - ; la perte de masse dans ce domaine de température est de l'ordre de 1 % et ne peut correspondre à la seule élimination des matières organiques. La comparaison des analyses chimiques complètes du minerai cru et traité à 500°C montre que les rendements matière des éléments dosés restent égaux à 100 %. Seule la perte au feu, CO₂ déduit, est affectée par ce traitement thermique.

Ces résultats permettent de conclure que la perte enregistrée se rapporte essentiellement à l'élimination d'eau liée. Cette interprétation sera vérifiée ultérieurement.

Troisième perte :

Cette troisième perte de masse, la plus importante et la plus complexe, correspond principalement aux réactions de décarbonatation.

Dans le cas de minerais riches en calcite - type A - (Figure N° 1), elle débute vers 520°C.

D'après de nombreux auteurs, la réaction de dissociation de la calcite s'amorce à 640°C ; cependant dans la récente mise au point de P. Vallet (15) , l'auteur montre qu'elle débute en réalité à plus basse température (520°C), ce qui confirme nos observations. Le dégagement du CO₂ se traduit sur le diagramme TG par une perte de masse continue. La quantité de matière perdue par unité de temps augmente graduellement jusqu'à un maximum repéré en température par le sommet du pic dérivé et correspondant approximativement à la fin de la réaction. Ainsi, dans des conditions expérimentales données, la température de ce maximum est d'autant plus élevée que la quantité de calcite à dissocier est plus grande - 860°C pour le minerai A riche en calcite.

Dans le cas de minerais dolomitiques (type B) Figure 2 - MgO = 1,86 % soit 8,51 % de dolomite ; la perte s'amorce dès 450°C. La courbe thermogravimétrique est nettement influencée par la présence de ce minéral. La décarbonatation s'opère en deux temps marqués par deux pics bien individualisés sur la courbe dérivée.

- le premier pic qui se rapporte au dégagement du CO₂ combiné au MgO s'amorce à 450°C et présente un maximum à 675°C
- le second pic qui correspond à la dissociation de CaCO₃ apparaît à 730°C et passe par un maximum à 790°C.

Les températures des sommets des pics dérivés sont également en relation avec l'abondance de dolomite.

Le minerai C (Figure 3), riche en matières organiques, renferme également en moindre proportion de la dolomite. La courbe de perte de masse entre 475 et 960°C est complexe.

La courbe dérivée permet d'identifier trois sommets.

Les deux pics à 640 et 768°C représentent la décarbonatation de la dolomite. Etant donné la moindre abondance de ce minéral, ces deux maxima apparaissent à plus basse température que précédemment (minerai B). L'écart de température entre les pics homologues est voisin de 30°C (Tableau N° 2).

Tableau N°2

	Teneur MgO %	Température du pic de dissociation de $MgCO_3$	Température du pic de dissociation de $CaCO_3$
Minerai type B	1,86 %	Essai 1 : 664°C) 669°C) Essai 2 : 675°C)	Essai 1 : 806°C) 798°C) Essai 2 : 790°C)
Minerai type C	0,42	640°C	768°C
Ecart de température		29°C	30°C

Le pic à 722°C est attribué à la combustion du résidu riche en carbone dont nous avons fait mention précédemment.

Le minerai D enfin s'apparente :

- au minerai type A par la présence de calcite : $CO_2 = 6,09 \%$
- au minerai type B par la présence de dolomite : $MgO = 0,50 \%$
- au minerai type C par la présence de matières organiques : $C = 0,60 \%$

La courbe thermogravimétrique dérivée présente deux sommets bien individualisés à 725°C et 822°C et un épaulement à 675°C.

Le pic à 725°C correspond à la dissociation du $MgCO_3$ de la dolomite. Il est retardé par le dégagement du CO_2 de combustion du résidu riche en carbone qui se traduit par l'épaulement observé à 675°C.

Enfin, le pic à 822°C correspond à la dissociation du $CaCO_3$ de la calcite et de la dolomite.

Dans le cas de calcite naturelle pure ou diluée dans un matériau inerte, le sommet du pic dérivé correspond pratiquement à la fin de la réaction. Le retour à la ligne de base de la courbe dérivée est immédiat tandis que la courbe de perte de masse décrit un palier correspondant à la présence d'oxydes purs dans le creuset. Il en est de même en ce qui concerne la dolomite. La combustion des matières organiques donne lieu à des pics T G D composites dont la complexité dépend de la nature du produit considéré. La combustion de différentes variétés de carbone : charbon animal, charbon actif, charbon pour spectrométrie d'émission, se traduit par des pics T G D à un seul sommet dont la forme symétrique est due à la pression du CO_2 dé-

gagé qui retarde la fin de la réaction. Dans tous les cas cependant, le retour à la ligne de base du pic dérivé, bien que s'opérant plus ou moins rapidement est réalisé.

L'examen des diagrammes thermogravimétriques et des courbes dérivées des minerais phosphatés montre qu'à la fin de la combustion du résidu riche en carbone puis de la dissociation des carbonates libres le retour à la ligne de base de la courbe dérivée n'a pas lieu tandis que la perte de masse se poursuit au-delà de 1000°C.

Cette perte constante est due à l'élimination du CO₂ de la molécule apatitique (IO). Son élimination totale demande des températures élevées et après calcination à 1000°C, l'analyse chimique montre toujours des teneurs résiduelles en CO₂.

A plus haute température, la décarbonatation de la molécule apatitique est relayée par la "défluoruration" qui s'opère également difficilement.

III.2.2.3 - Conclusion

L'examen des diagrammes renseigne sur les quantités de matière éliminées et permet de distinguer trois pertes de masse successives définies par les domaines de température au cours desquels elles apparaissent.

- la première perte concerne la vaporisation de l'eau libre
- la seconde se rapporte, d'une part à l'élimination de l'eau liée, et d'autre part à la combustion et la décomposition des matières organiques
- la troisième, plus complexe, intéresse la décarbonatation (calcite, dolomite, CO₂ apatitique) et la combustion du résidu riche en carbone organique.

L'analyse thermogravimétrique en dérivation permet de préciser l'origine des pertes de masse complexes que l'examen de la courbe TG ne permet pas de déceler. Elle renseigne également sur les vitesses de réaction. La dissociation des carbonates libres est d'autant plus rapide que la température est plus élevée ; par contre le CO₂ apatitique ne suit pas cette règle et s'élimine beaucoup plus difficilement. Le contrôle de l'efficacité d'un traitement par calcination s'appuyant sur les teneurs en CO₂ devra tenir compte de cette particularité.

./...

Cependant, l'exploitation des diagrammes TG et TGD ne permet pas le dosage sélectif des éléments constitutifs d'une perte de masse donnée. Ainsi, l'eau liée et les matières organiques s'éliminant conjointement leur différenciation n'est pas possible ; il en est de même du CO_2 minéral et du résidu riche en carbone organique éliminés lors de la troisième perte de masse.

Les limitations nous ont amenés à mettre au point une méthode d'analyse permettant la séparation puis le dosage des composés dégagés au cours de la montée en température.

III.3 - Dosage gravimétrique des constituants éliminés

III.3.1 - Exposé du principe de la méthode retenue

La technique mise au point consiste à pratiquer le dosage gravimétrique des composés libérés au cours de l'analyse thermogravimétrique. Les réactions engendrées au cours de l'échauffement des minerais phosphatés se ramènent essentiellement à la vaporisation d'eau retenue suivant divers types de liaisons, à la dissociation des carbonates, à la combustion des matières organiques. Par suite, notre dosage s'est limité aux deux composés libérés au cours de ces réactions : H_2O et CO_2 .

Les corps à analyser dégagés sous atmosphère dynamique contrôlée sont entraînés vers des tubes absorbeurs permettant leur fixation sélective.

III.3.2 - Description du montage réalisé et conditions expérimentales

La réalisation du couplage analyseur thermogravimétrique dispositif d'analyse gravimétrique au moyen de tubes à absorption a nécessité un certain nombre d'aménagements :

- pour ces déterminations nous utilisons le four 1000°C pourvu d'un tube laboratoire en quartz suffisamment spacieux pour recevoir un échantillon important ; en effet :

- celui-ci doit pouvoir être soumis éventuellement à des déterminations physiques ou chimiques complémentaires
- il doit dégager une masse gazeuse suffisante pour minimiser les erreurs de non reproductibilité
- il doit être représentatif du minerai étudié. Ce dernier est introduit non broyé, afin d'éviter, en ce qui concerne le dosage de l'eau, les pertes susceptibles de se produire lors du broyage.

Afin de respecter ces impératifs nous utilisons un creuset spécial en or palladié pouvant contenir jusqu'à 15 g de minerai. Ce creuset présentant une surface de base importante a été muni en son centre d'une cheminée qui facilite la circulation du gaz porteur et permet l'homogénéisation des pressions gazeuses. Ainsi, les phénomènes parasites dus aux courants de convection sont réduits ; ils sont déjà d'ailleurs très atténués par le tube anticonvection (Figure N°5) qui s'oppose à la formation de courants ascendants dans le tube laboratoire pendant l'élévation de température. L'ensemble thermobalance-tube laboratoire, doté d'un système d'alimentation en gaz de balayage, présente par ailleurs les qualités d'étanchéité nécessaires aux essais sous atmosphère contrôlée. Le gaz porteur, qualité U, 99,9995 % de pureté, est admis à la partie supérieure du tube laboratoire et sort à la partie inférieure pour assurer un balayage descendant (Figure N°6). Le débit qui doit être faible est mesuré à la sortie des tubes absorbeurs au moyen d'un débitmètre à bulle de savon. Il est réglé à 3 litres/heure.

Les tubes absorbeurs, destinés à retenir les gaz émis, sont disposés selon un montage en série et en parallèle

- le montage en série :

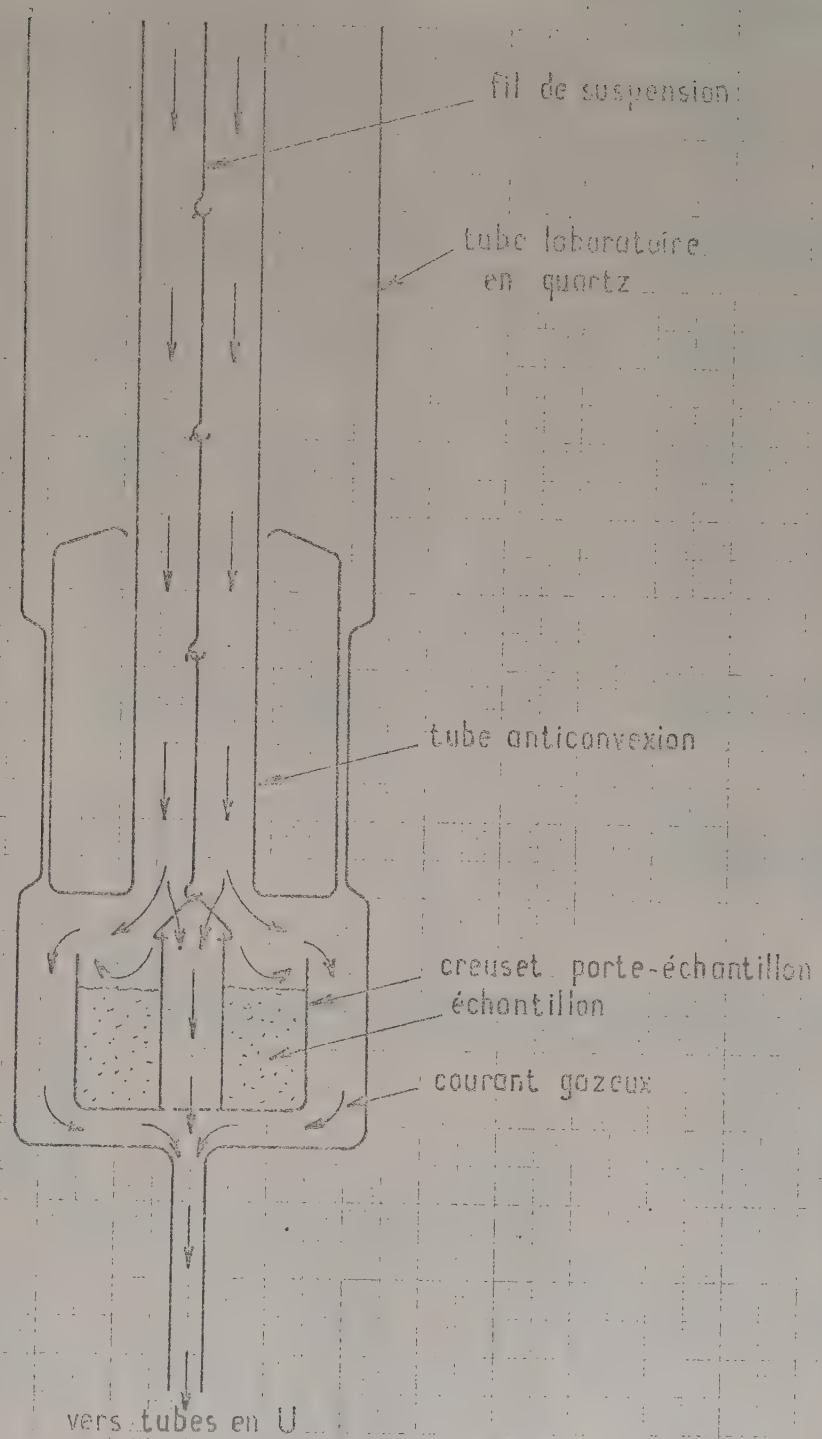
Il est constitué de quatre tubes. Les deux premiers affectés au dosage de l'eau sont remplis d'anhydride phosphorique renfermant un indicateur coloré de saturation. Le premier tube est réservé à la fixation de l'eau, le second a un rôle de contrôle. Les deux tubes suivants, remplis d'amiante sodé, sont utilisés pour la fixation du CO_2 . Ils sont disposés en double pour les mêmes raisons que précédemment. Les masses d' H_2O et de CO_2 fixées sont déterminées par pesée avant et après chaque essai.

- le montage en parallèle :

Deux chaînes de tubes P_2O_5 - Amiante sodée sont montées en parallèle. Cette technique permet, grâce à un robinet à trois voies placé à la sortie du four, de diriger le flux gazeux vers l'une ou l'autre chaîne et ainsi d'opérer l'analyse de l'eau et du CO_2 pour différents domaines de températures définis par les données de l'analyse thermogravimétrique. Lorsqu'une chaîne est parcourue par le flux gazeux, l'autre peut être démontée et vice-versa.

FIGURE n° 5

DETAIL DU TUBE LABORATOIRE
ET DU CREUSET PORTE ÉCHANTILLON

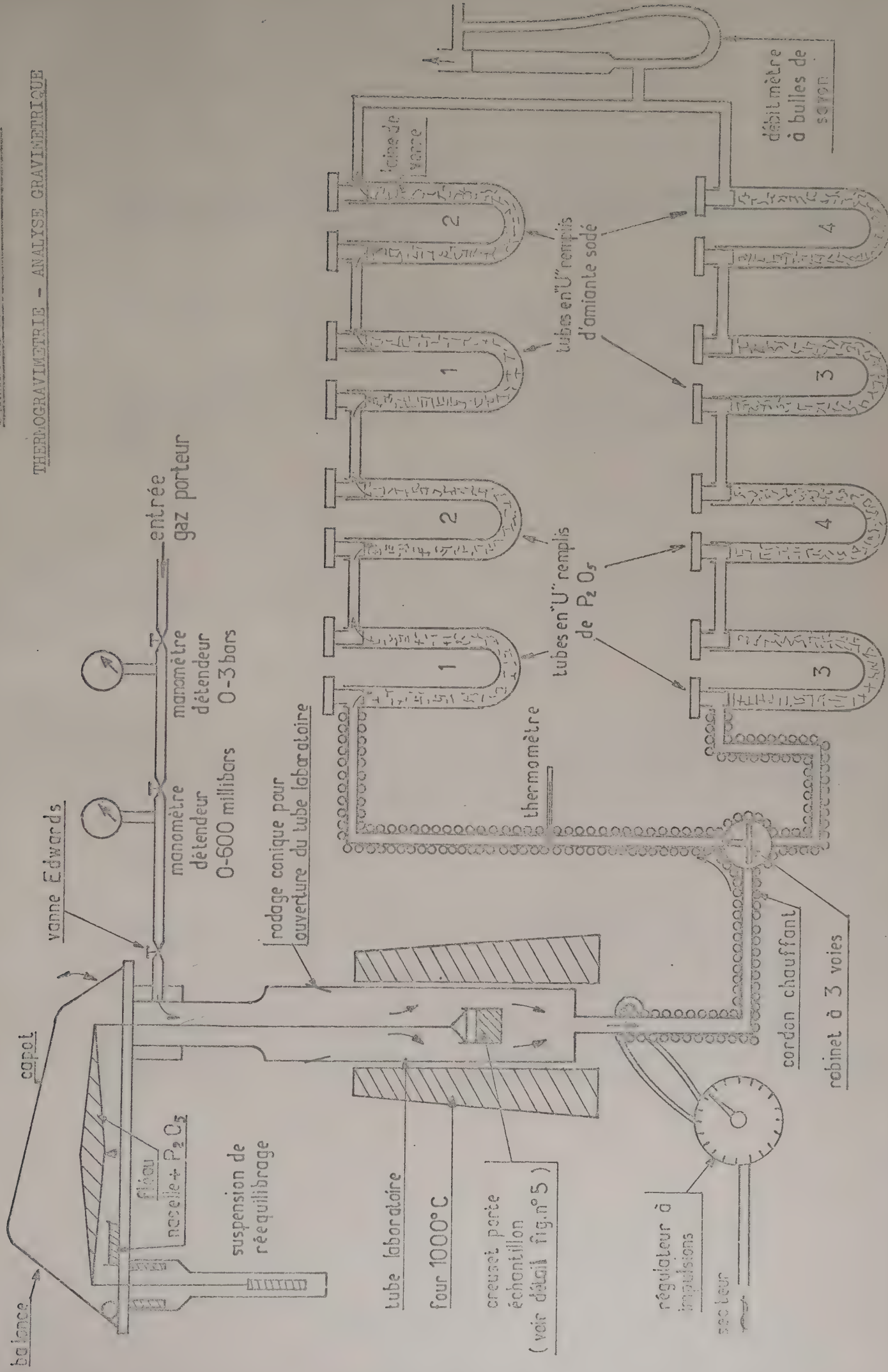


Échelle: 1/1

FIGURE n°6

SCHEMA DE PRINCIPE DU COUPLAGE

THERMOGRAVIMETRIE - ANALYSE GRAVIMETRIQUE



Entre la sortie du four et les premiers tubes, un cordon chauffant enroulé autour des canalisations évite la condensation de la vapeur d'eau sur les parois.

III.3.3 - Mise au point de la méthode au moyen d'étalons

La mise au point de la méthode a été effectuée par une série d'essais "à blanc" suivie d'essais pratiqués au moyen de substances étalon libérant au cours de leur échauffement des masses d'H₂O et de CO₂ connues.

III.3.3.1 - Essais à blanc

Ces essais ont pour objet de contrôler la bonne étanchéité du tube laboratoire et d'établir les conditions expérimentales permettant d'obtenir préalablement aux mesures une purge efficace de la thermobalance

- contrôle de l'étanchéité de la thermobalance :

Nous avons dû réaliser une parfaite étanchéité de la thermobalance afin d'éviter toute fuite ou entrée d'air. A cet effet, les nombreux rodages et joints toriques assurant cette étanchéité sont soigneusement vérifiés. L'absence de fuites est contrôlée en analysant l'atmosphère de la balance par chromatographie en phase gazeuse.

- élimination de l'eau :

Il est malaisé de s'affranchir totalement de ce composé "omniprésent". Ainsi, lors des premières manipulations effectuées, four vide, la quantité d'eau recueillie dans les tubes chargés de P₂O₅ atteignait 70 mg, valeur inacceptable en regard de la quantité d'eau dégagée par les minerais phosphatés lors de leur séchage (quelques centaines de milligrammes pour 10 g d'échantillon). Ainsi, un mode opératoire permettant de s'affranchir parfaitement de l'humidité atmosphérique a dû être établi. La masse d'eau libérée par l'ensemble thermobalance-tube laboratoire au cours de l'échauffement a été ramenée à des valeurs négligeables - tableau N°3 .

./...

Tableau N°3

Intervalle de température	Nomenclature des tubes	Masse d'eau recueillie en mg
Ambiante à 150°C	Tube N° 1	+ 1,00 mg
	Tube N° 2	- 0,60 mg
150°C à 600°C	Tube N° 3	- 0,10 mg
	Tube N° 4	- 0,65 mg
600°C à 900°C	Tube N° 1	+ 1,00 mg
	Tube N° 2	+ 0,05 mg

Les fluctuations observées provenant des défauts de reproductibilité ne sont pas significatives.

III.3.3.2 - Essais au moyen de substances minérales étalon

Les essais ont été poursuivis au moyen de produits étalons purs, susceptibles de libérer H₂O et CO₂ dont les masses sont mesurées avec précision par analyse thermogravimétrique

- sulfate de lithium monohydraté - SO₄Li₂, H₂O
- sulfate de calcium dihydraté - gypse - SO₄Ca, 2 H₂O
- hydroxyde de calcium - Ca (OH)₂
(chaux éteinte Billault pure par usages analytiques)
- carbonate de calcium - calcite - CaCO₃

Les premières déterminations sont menées avec les produits purs : sulfate de lithium monohydraté puis calcite ; ensuite avec deux mélanges ternaires libérant successivement ou conjointement de l'eau et du CO₂ :

- échantillon composite renfermant du gypse I/3, de l'hydroxyde de calcium I/3, de la calcite I/3
- échantillon composite renfermant du sulfate de lithium monohydraté I/3, de l'hydroxyde de calcium I/3, de la calcite I/3

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau N°4 qui permet de comparer les quantités d'H₂O et de CO₂ retenues dans les tubes d'absorption aux pertes de masse correspondantes mesurées à partir des courbes thermogravimétriques.

Tableau N°4

Nature de l'échantillon étalon	Substance dosée	Résultats TG en mg	Dosage gravimétrique mg	Ecart absolu mg	Ecart relatif %
SO ₄ Li ₂ , H ₂ O	H ₂ O	113,5	116,6	3,1	3
CaCO ₃ (1)	CO ₂	97,0	97,0	0	0
CaCO ₃ (2)	CO ₂	97,0	95,1	1,9	2
Composite (1) *					
SO ₄ Ca, 2H ₂ O (1/3)	H ₂ O	71,0	72,2	1,2	2
Ca(OH) ₂ (1/3)	H ₂ O	73,0	73,7	0,7	1
CaCO ₃ (1/3)	CO ₂	152,0	151,0	1,0	0,7
Composite (2) *					
SO ₄ Li ₂ , H ₂ O (1/3)	H ₂ O	50,0	49,4	0,6	1,5
Ca(OH) ₂ (1/3)	H ₂ O)	226,0	73,9)	0,2	0,15
CaCO ₂ (1/3)	CO ₂)		151,9)		

L'examen de ce tableau montre que la concordance entre les pertes de masse mesurées d'après les diagrammes TG et les quantités d'eau et de CO₂ correspondantes obtenues par dosage gravimétrique est satisfaisante. L'écart relatif entre ces deux séries de données oscille entre 0,13 % et 2,8 %. De plus, le mélange d'échantillons libérant les uns CO₂, les autres H₂O n'introduit pas d'anomalies dans la détermination des masses respectives des deux composés. Cette remarque est particulièrement intéressante lorsque les réactions se superposent. Dans ce cas, en effet, l'analyse thermogravimétrique ne permet pas de distinguer les pertes se rapportant à l'une ou l'autre des réactions considérées. Ainsi, en ce qui concerne l'échantillon noté "composite 2" seule la perte globale (226 mg) a pu être mesurée. Par le dosage gravimétrique, nous avons pu déterminer séparément H₂O issue de Ca(OH)₂ soit 73,85 mg et CO₂ issu de CaCO₃ soit 151,55 mg. Le total dosé : 225,70 mg est en parfait accord avec la perte de masse totale : 226,0 mg.

* Les proportions sont approximatives. La chaux éteinte renferme de faibles quantités de CaCO₃.

III.3.3.3 - Application au dosage du carbone organique

Les essais précédents ont montré la possibilité offerte par la méthode décrite de doser CO_2 et H_2O inorganiques. Cependant, lors de l'échauffement sous oxygène, les matières organiques contenues dans les minerais phosphatés entrent en combustion et libèrent également H_2O et CO_2 . Cette propriété permet d'envisager une extension de la technique retenue, à savoir le dosage du carbone organique.

III.3.3.3.1 - Les produits étalon

Les réactions de combustion intervenant lors de l'échauffement des minerais phosphatés se déroulent en deux temps (paragraphe III.2.2.2)

- entre 150°C et 500°C environ, combustion des matières organiques
- entre 600°C et 800°C , combustion du résidu riche en carbone

L'étude de la combustion des matières organiques a été menée au moyen de substances étalon permettant de reproduire approximativement les combustions citées ci-dessus. A cet effet, nous avons retenu en premier lieu la chitine et la cellulose, substances proches ou pouvant appartenir aux matières organiques des minerais phosphatés. Les étalons libèrent H_2O et CO_2 au cours de leur combustion qui a lieu entre 200°C et 450°C . En second lieu, nous avons utilisé du carbone pur sous deux formes : charbon actif et charbon pour spectrométrie d'émission entrant en combustion à plus haute température (entre 500°C et 700°C environ).

Les analyses chimiques de la chitine et de la cellulose ont été effectuées par un laboratoire spécialisé (tableau N°5).

Tableau N°5

	Chitine	Cellulose
Humidité à 105°C	7,8 %	5,0 %
Résultats sur matière séchée :		
Teneur en hydrogène	7,19 %	6,38 %
Teneur en carbone	43,6 %	43,6 %
Matières inertes	1,34 %	traces

Afin de reproduire approximativement les concentrations observées dans les minerais phosphatés, nous avons utilisé des échantillons dilués à 2 % dans l'alumine technique calcinée.

Les teneurs en carbone de ces échantillons s'établissent ainsi :

	<u>Carbone %</u>
Charbon actif	1,81 *
Charbon pour spectrométrie..	2,00 *
Cellulose	0,83
Chitine	0,80

(*) teneurs déterminées par analyse thermogravimétrique sous atmosphère d'oxygène.

III.3.3.3.2 - Résultats expérimentaux

Lors de la combustion, le CO₂ dégagé est entraîné par le courant gazeux et fixé dans les tubes d'absorption.

Dans le cas de la combustion complète d'un échantillon sec (conditions idéales), les masses de CO₂ retenues permettent de calculer les quantités correspondantes de carbone organique. Afin d'obtenir une combustion aussi complète que possible, les essais sont effectués sous balayage d'oxygène. Les résultats sont reportés dans le tableau N° 6.

./...

Tableau N° 6

Référence de l'échantillon	Elément Analysé	Teneur % Analyse	Teneur % Dosage gravimétrique	Rendement combustion
Charbon actif	C	90,32%*	87,12%	96,5 %
Charbon pour spectro- métrie	C	100 % *	99,84%	99,8 %
Cellulose N° I	C	43,6%	40,2 %	92,1 %
Cellulose N° 2	C	43,6%	40,2 %	92,1 %
Chitine N° I	C	43,6%	36,8 %	84,4 %
Chitine N° 2	C	43,6%	37,1 %	85,1 %

(*) Teneurs déterminées par analyse thermogravimétrique

En ce qui concerne le carbone, il est peu éloigné de
100 % :

- charbon actif 96,5 %
- charbon pour spectrométrie.. 99,8 %

Les rendements de combustion sont calculés en faisant le rapport entre les quantités de carbone retenues dans les tubes d'absorption et celles présentes dans les échantillons dont la composition est connue. L'examen des résultats montre que le rendement de combustion des matières organiques (chitine et cellulose), exprimé d'après les teneurs en carbone, sans être total, même sous courant d'oxygène pur, reste néanmoins acceptable :

- 92,1 % pour la cellulose
- 85 % pour la chitine

./...

III.3.4 - Application à l'étude des minerais phosphatés

III.3.4.1 - Conditions expérimentales de l'analyse thermogravimétrique

La prise d'essai est préparée par échantillonnage du minerai non broyé en équilibre hygroscopique avec les conditions atmosphériques ambiantes.

La masse de minerai ainsi préparé est ajustée très exactement à 10,0000 g en raison du réglage préalable de la balance.

La vitesse de chauffe est fixée à 200°C/h entre l'ambiante et 1000°C.

Les essais sont pratiqués en atmosphère dynamique contrôlée réalisée par un balayage gazeux dont les modalités ont été précédemment définies. Différentes atmosphères peuvent être retenues :

- atmosphère normale : balayage d'air comprimé
- atmosphère neutre : balayage d'azote
- atmosphère oxydante : balayage d'oxygène

Quelle que soit l'atmosphère du four, la courbe thermogravimétrique présente, nous l'avons vu, trois pertes de masse distinctes qui se chevauchent partiellement.

Aussi, afin de fixer dans les tubes d'absorption les composés émis au cours de chacune de ces pertes de masse de manière sélective, le four est mis en palier de température pour chacune d'entre elles jusqu'à ce que la masse de l'échantillon analysé reste constante, c'est-à-dire en pratique jusqu'à ce que la courbe dérivée revienne à une valeur nulle correspondant à sa ligne de base. Pour les réactions simples, la température du palier est déterminée par le maximum du pic dérivé ; pour les réactions complexes, donnant lieu à plusieurs maxima sur la courbe dérivée, le dernier maximum est retenu. La troisième perte de masse relative à la décarbonatation n'étant suivie d'aucune autre et se terminant lentement, le palier final de température est fixé à 1000°C.

Le choix de la température de palier suivant le sommet du pic dérivé correspond au moment où la quantité de matière perdue par unité de temps est maximale ; il permet à la réaction en cours de se terminer aisément. L'expérience montre en effet que si l'arrêt du programme intervient avant le sommet du pic dérivé, la réaction subit un ralentissement immédiat et très accentué, puis se poursuit d'autant plus difficilement que la température de palier est plus basse. La mise en palier du four à une tempéra-

ture choisie entre le sommet du pic et le retour à la ligne de base n'est pas souhaitable car la réaction suivante est souvent amorcée.

Grâce à ces précautions, le risque de chevauchement des réactions n'est pas totalement écarté mais réduit à son minimum. De plus, le programme de chauffe retenu : 200°C/h est suffisamment lent pour minimiser encore de tels risques d'erreur.

III.3.4.2 - Précision de la méthode

III.3.4.2.1 - Fidélité

La fidélité de la méthode de dosage gravimétrique est liée aux conditions de l'analyse thermogravimétrique. Les légers déplacements des domaines de température dans lesquels les dosages sont opérés amènent des variations de pertes et par suite, de la masse des composés retenus dans les tubes absorbeurs.

Afin de s'affranchir de cette cause d'erreur, indépendante du dosage gravimétrique, la reproductibilité des mesures est d'abord étudiée sur les masses de CO₂ et H₂O retenus dans les tubes entre l'ambiante et la température finale des essais. Les résultats sont reportés dans le tableau N° 7. Le demi écart moyen, de l'ordre de 15 mg, conduit à des erreurs relatives comprises entre 1 et 4 % suivant la masse dosée.

Tableau N° 7

	H ₂ O mg	CO ₂ mg	H ₂ O + CO ₂ mg
Masses en mg	324,9	340,6	665,5
	320,7	323,0	643,7
	349,9	316,1	666,0
	347,7	324,6	672,3
	330,4	322,6	653,0
Valeurs moyennes	334,7	357,1	660,1
I/2 écarts moyens	14,6	12,3	14,30
Erreurs relatives	± 4,4 %	± 3,4 %	± 2,2 %
Masses en mg	428,6	1140,8	1569,4
	461,9	1150,8	1612,7
	448,2	1164,5	1612,7
	460,2	1133,2	1593,4
Valeurs moyennes	449,7	1147,3	1597,1
I/2 écarts moyens	16,7	15,7	21,6
Erreurs relatives	± 4 %	± 1,4 %	± 1,4 %

La reproductibilité des dosages, pour chacune des pertes de masse prise séparément, faisant intervenir les erreurs dues aux fluctuations des domaines de température est légèrement moins satisfaisante que précédemment - Tableau N° 8. L'erreur relative sur les mesures est de l'ordre de 3 à 4 %.

Tableau N° 8

		H ₂ O		CO ₂	
		Série I	Série 2	Série I	Série 2
2ème perte	Nombre de mesures	4	3	4	3
	Valeurs moyennes mg	318,7	192,3	557,8	72,4
	I/2 écarts moyens mg	6,5	10,2	7,6	2,4
	Erreur relative	2 %	5 %	1,4 %	3,3%
3ème perte	Nombre de mesures	3	4	3	4
	Valeurs moyennes mg	18,0	25,2	581,2	244
	I/2 écarts moyens mg	0,65	1,15	17,5	5,5
	Erreur relative	3,6 %	4,6%	3 %	2,2%

III.3.4.2.2 - Justesse

En raison de l'oxydation des matières organiques qui donne naissance à CO₂ et H₂O n'appartenant pas en totalité au minéral, l'accord entre les pertes de masse mesurées par thermogravimétrie et les quantités retenues dans les tubes absorbants sera étudié au moyen des dosages relatifs à l'eau libre.

Pour la série de mesures rapportées ci-après, l'écart entre les pertes de masse TG et les masses d'eau correspondantes retenues dans les tubes absorbeurs atteint les valeurs suivantes (tableau N° 9).

./...

Tableau N° 9

	Teneurs en eau exprimées en %							
Perte de masse TG	1,70	1,78	1,63	1,90	1,73	1,56	1,30	
Dosage gravimé- trique	1,74	1,78	1,55	1,87	1,78	1,61	1,31	
Ecart absolu	0,04	0,00	0,08	0,03	0,05	0,05	0,01	
Ecart relatif	2,3 %	0 %	5 %	1,3 %	3 %	3 %	0,8 %	

Ces résultats montrent que l'accord entre les deux séries de mesures, thermogravimétrie et tubes absorbeurs, est satisfaisant et que la méthode n'introduit pas d'erreurs systématiques - moyenne des écarts relatifs égale à 2,3 %. Ceci confirme les conclusions tirées lors de l'étalonnage de la méthode.

III.3.4.2.3 - Sensibilité

La méthode gravimétrique permet, grâce à la balance de précision utilisée, de peser au milligramme près les masses fixées dans les tubes absorbeurs. Les essais "à blanc" four vide ont montré, en effet, que les fluctuations affectant la pesée des tubes d'absorption étaient inférieures à 1 milligramme. Ainsi, de faibles grains de masse, de l'ordre de 5 mg, sont aisément mesurables et significatifs.

En regard de la masse importante de la prise d'essai - 10 grammes - donnant lieu à des pertes de masse mesurées par thermogravimétrie de l'ordre de 1000 mg (10 %), un tel dosage (5 mg) représentera 0,05 % de l'échantillon analysé, soit 0,5 % de la perte de masse moyenne.

Ces résultats constituent un critère de la bonne sensibilité de la méthode utilisée.

./...

III.3.4.3 - Exploitation des résultats expérimentaux

III.3.4.3.1 - Etude de la première perte de masse

Les minerais crus, tels qu'ils se présentent à la sortie de la mine, ou après des traitements d'enrichissement en milieu humide et comportant un essorage, contiennent de "l'eau d'humectation" en proportions variables (jusqu'à 10 %). Cette eau, simplement juxtaposée au minerai, s'élimine spontanément au contact de l'air si la surface de contact air-solide est suffisamment grande. A la fin de ce séchage, le minerai prend l'aspect d'un sable sec et coulant.

Si ce minerai "sec" est soumis à l'analyse thermogravimétrique, l'examen du diagramme indique entre l'ambiante et 150°C environ une perte de masse de l'ordre de 1 %. Le dosage gravimétrique des composés dégagés sous atmosphère neutre (azote) confirme qu'il s'agit d'une perte d'eau. En effet, ainsi qu'il ressort de l'examen du tableau IO, les quantités d'eau retenues dans les tubes absorbeurs sont égales aux pertes de masse mesurées par thermogravimétrie.

Tableau N° IO

:	:	:	:	:	:
Nomenclature des minerais	A	B	C	D	
:	:	:	:	:	:
mg	97,5	145,0	121,7	169,4	
Perte TG	%	0,98	1,45	1,22	1,69
:	:	:	:	:	:
mg	98,15	144,6	125,3	168,9	
H ₂ O dosé par gravimétrie	%	0,98	1,43	1,25	1,69
:	:	:	:	:	:

Les quantités d'eau retenues sont variables d'un minerai à l'autre. Cette eau présente un caractère quasi réversible ; le séchage à 150°C l'élimine totalement. Cependant, si l'échantillon est remis en contact avec l'humidité atmosphérique à la température ambiante, il va reprendre l'eau perdue jusqu'à un état proche de l'équilibre précédemment établi. Cette propriété montre qu'il s'agit d'eau adsorbée physiquement. La quantité d'eau ainsi retenue dépend donc des conditions atmosphériques, mais aussi et surtout de la texture poreuse des minerais phosphatés.

Sous atmosphère d'oxygène, l'accord entre les pertes TG et les quantités d'eau dosées par gravimétrie est réalisé dans le cas des minerais A, B et D. Cependant, pour le minerai C, riche en matières organiques, la teneur en eau dosée par gravimétrie est supérieure aux pertes de masse. Corrélativement, le minerai dégage de faibles quantités de CO₂. (Tableau N°11).

Tableau N° 11

Perte TG en mg	Dosage gravimétrique	
	H ₂ O mg	CO ₂ mg
100,0	115,65	8,65
122,5	134,70	7,35
112,5	121,30	7,40
112,5	119,95	7,62
Moy.: 111,9	124,90	7,76

L'eau excédentaire et le CO₂ ainsi dosés par gravimétrie proviennent de l'amorce de combustion des matières organiques. La quantité de carbone ainsi éliminée est cependant très faible (2,07 mg soit 0,02 %).

III.3.4.3.2 - Etude de la seconde perte de masse

Cette deuxième perte de masse, mesurée entre 150°C et 450°C environ, se rapporte :

- 1 - à la libération de l'eau liée
- 2 - à l'élimination des matières organiques

Sous balayage d'oxygène, les matières organiques entrent en combustion. La masse de CO₂ formée correspond à la quantité de carbone organique complètement oxydé et permet son dosage. L'eau se répartit entre l'eau liée et celle qui provient de la combustion de l'hydrogène organique.

Sous balayage d'azote, les oxydations ne pouvant avoir lieu, les matières organiques se décomposent par distillation fractionnée et l'eau recueillie dans les tubes absorbeurs ne représente que l'eau liée.

Dans le cas des minerais dont la teneur en carbone organique est inférieure à 1 % (types A - B et D), soit la majeure partie des phosphates sédimentaires, le carbone organique est dosé sous oxygène tandis que l'eau liée est dosée sous azote comme indiqué ci-dessus.

Cependant, pour les minerais riches en matières organiques (type C), la méthode de dosage précédente ne peut être utilisée. Sous atmosphère d'azote, la distillation des matières organiques produit des goudrons qui se déposent dans les tubes absorbeurs à P_2O_5 , ce qui conduit à une surestimation importante de la teneur en eau liée. Néanmoins, pour ces minerais, les teneurs en eau liée et en matières organiques peuvent être évaluées de manière approchée par une méthode combinant les données de l'analyse thermogravimétrique et du dosage gravimétrique.

Sous balayage d'oxygène, la perte TG peut se décomposer comme suit :

$$\text{Perte TG} = \text{C org.} + \text{O org.} + \text{H org.} + \text{H}_2\text{O lié} \quad (1)$$

Par dosage gravimétrique sous oxygène on obtient :

$$\text{H}_2\text{O gravi.} = \text{H}_2\text{O lié} + \text{H}_2\text{O de combustion} \quad (2)$$

soit :

$$\text{H}_2\text{O lié} = \text{Perte TG} - (\text{C org.} + \text{O org.} + \text{H org.}) \quad (3)$$

$$\text{H}_2\text{O lié} = \text{H}_2\text{O gravi} - \text{H}_2\text{O comb.} \quad (4)$$

On peut écrire :

$$\text{Perte TG} - (\text{C org.} + \text{O org.}) = A$$

$$\text{H}_2\text{O gravi} = B$$

A et B correspondant à des mesures expérimentales sont connus :

- Perte TG est connu
- C org. est connu d'après la quantité de CO_2 retenue dans les tubes à amiante sodée sous oxygène
- O org. est obtenu par défaut d'après la quantité de CO_2 "d'autocom-
bustion" recueillie dans les tubes à amiante sodée sous balayage d'a-
zote.

- H₂O gravi. est connu

On est donc ramené au système d'équation.

(A - B = H org. - H₂O comb.
(
(H₂O org. = 8,935 H org.

(5)

qui permet la détermination de H org. et H₂O comb.

On calcule alors la masse d'eau liée éliminée d'après l'équation (4) et la teneur en matières organiques M.O. (équation 1)

M.O. = Perte TG - H₂O lié

Ainsi, les proportions de C, H, O, constitutifs des matières organiques peuvent être établis approximativement.

Les résultats expérimentaux relatifs au dosage du carbone organique et de l'eau liée dans les quatre minerais type retenus s'établissent ainsi (Tableau N°12).

Tableau N° 12

Nomenclature des minerais	Perte TG %	Dosage gravimétrique	
		C org. % dosé sous O ₂	H ₂ O lié %
A	1,01	0,13	0,74
B	1,97	0,07	1,65
C	3,74	1,52	0,92
D	1,97	0,09	1,83

./...

III.3.4.3.3 - Etude de la troisième perte de masse

a) Exposé des résultats expérimentaux

Les résultats moyens, exprimés en milligrammes, concernant d'une part les pertes de masse mesurées par thermogravimétrie, d'autre part H₂O et CO₂ fixés dans les tubes d'absorption s'établissent comme suit pour des échantillons dont la masse initiale égale 10 g (Tableau N° 13).

Tableau N° 13

Type de minerai	Atmosphère	Perte TG en mg	Dosage gravimétrique	
			CO ₂ mg	H ₂ O mg
A	Oxygène	989,5	975,0	21,3
	Azote	1027,5	974,6	17,3
B	Oxygène	806,3	850,5	50,6
	Azote	930,0	844,1	52,5
C	Oxygène	472,5	585,5	16,9
	Azote	705,0	245,4	17,3
D	Oxygène	606,3	690,6	46,2
	Azote	708,8	649,4	43,8

L'examen de ce tableau permet de déceler un certain nombre d'anomalies.

- Dans le cas des minerais B, C et D, on observe une augmentation sensible des pertes de masse lorsque l'échauffement est effectué sous atmosphère d'azote. Pour le minerai A, par contre, la nature de l'atmosphère baignant l'échantillon est peu marquée. Cette augmentation devrait nor-

malement aller au bénéfice des minerais calcinés sous oxygène en raison de la meilleure élimination du résidu riche en carbone.

- Les masses de CO_2 fixées dans les tubes absorbeurs, égales quelle que soit l'atmosphère pour les minerais A et B, diffèrent notablement pour les minerais D et surtout C où un déficit marqué apparaît sous balayage d'azote.

Par suite, les données du tableau N° 13 sont complétées par l'analyse chimique des échantillons calcinés sous azote et sous oxygène.

b) Exploitation des analyses chimiques

Les anomalies observées sont expliquées par l'établissement de bilans matière qui permettent d'étudier le comportement des éléments susceptibles de s'éliminer par traitement thermique (Tableau N° 14). Dans un but d'uniformité, les teneurs en soufre des sulfates dégagé sont exprimées en SO_3 bien que son élimination n'ait pas lieu sous cette forme. Les données concernant le P_2O_5 sont rapportées à titre de contrôle.

Tableau N° 14

Type du mineral	Atmosphère	Pertes par éléments exprimées en % du mineral de départ						
		H ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CO ₂	F	C	
A	Oxygène	0,72	0	0	9,38	0	0	
	Azote	0,72	0	0	9,31	0	0	
B	Oxygène	0,84	0	0	6,19	0	0,29	
	Azote	0,84	0	0,63	6,17	0	0	
C	Oxygène	1,10	0	0	4,22	0	2,30	
	Azote	1,10	0	1,94	4,41	0	1,56	
D	Oxygène	1,03	0	0	4,80	0	0,39	
	Azote	1,01	0	1,24	4,78	0	0	

./...

L'examen des résultats du tableau N° 14 permet d'expliquer la différence de perte de masse observée suivant la nature de l'atmosphère où se trouve l'échantillon.

L'écart entre les pertes de masse sous azote et sous oxygène n'est pas en relation avec la décarbonatation du minerai qui se fait de la même façon quelle que soit l'atmosphère du four.

Dans les conditions expérimentales retenues, la différence du comportement thermique de l'échantillon suivant l'atmosphère est indépendante du fluor qui n'est pas libéré par le traitement thermique entre l'ambiante et 1000°C.

L'examen des résultats concernant le soufre des sulfates^{*} exprimé en SO₃ par contre est très significatif. Alors que sous atmosphère d'oxygène, la perte en soufre est nulle, sous atmosphère d'azote elle est très nette et varie, selon les minerais. Elle est presque totale pour le minerai "C", reste importante pour les minerais "B" et "D". Elle est pratiquement nulle pour le minerai "A". L'écart observé entre les pertes de masse sous azote et sous oxygène, correspondant à l'élimination de soufre des sulfates est d'autant plus importante que la teneur en matières organiques est plus élevée (Tableau N° 15).

Tableau N° 15

Type de minerai	Ecart en mg entre : perte sous N ₂ et perte sous O ₂	S des sulfates exprimée en SO ₃ éliminé sous N ₂ en mg	C org. du minerai cru de départ en mg
A	38	ε	14
B	124	63	33
C	233	194	220
D	103	124	60

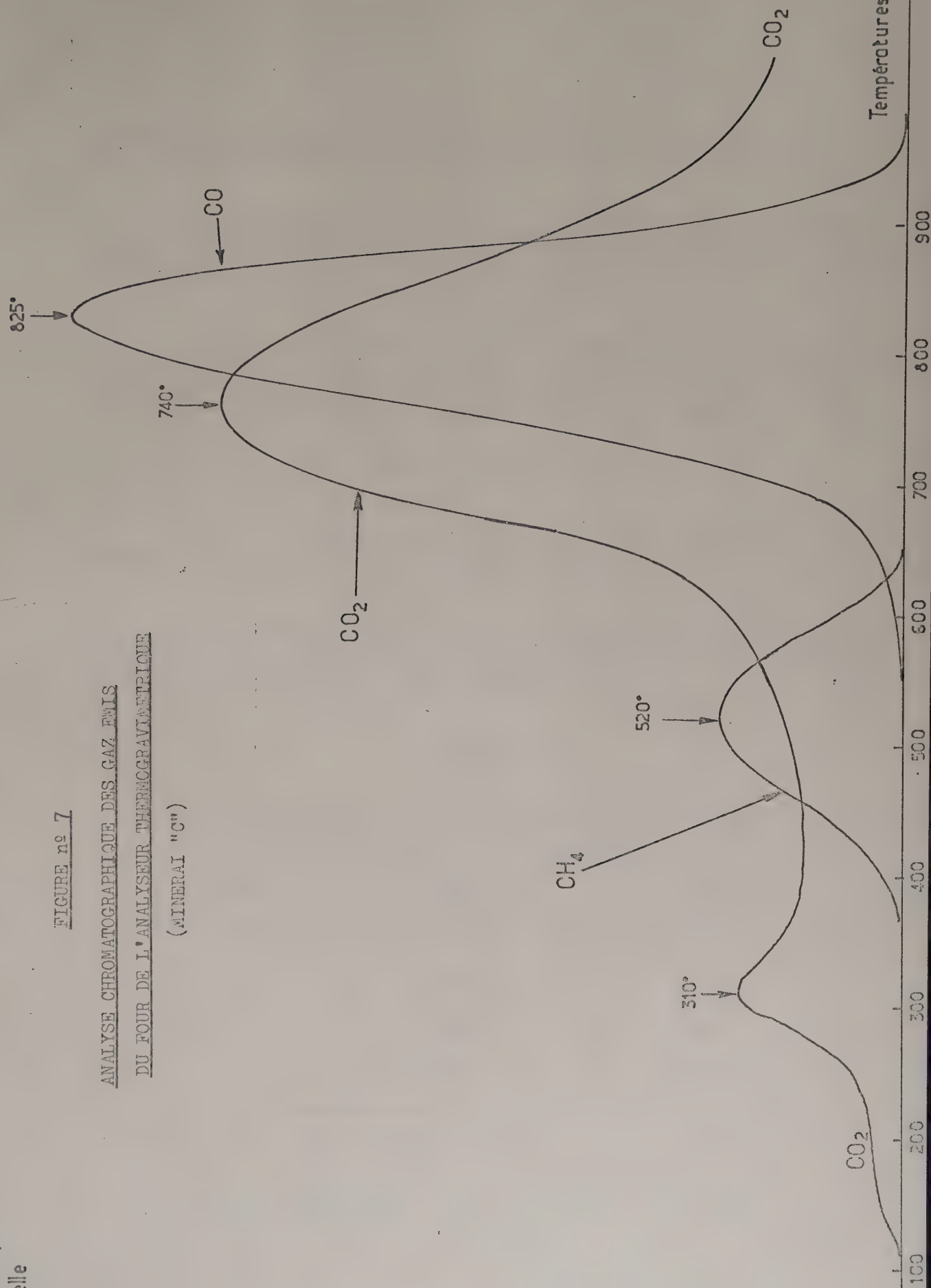
En l'absence d'oxygène, les matières organiques distillent ou se décomposent, par suite l'atmosphère baignant l'échantillon est réductrice. Dans ces conditions, le sulfate de calcium est réduit. Nous savons que cette réaction s'effectue au rouge en présence de carbone, d'oxyde de carbone, de méthane, d'hydrogène. L'existence de CH₄ a été détectée par

* Ces sulfates font partie intégrante de l'apatite des minerais sédimentaires (fluorapatite carbonatée et sulfatée) ; ils sont rarement libres (gypse, anhydrite).

A Hauteur des pics
sans échelle

FIGURE n° 7

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DES GAZ EMIS
DU FOUR DE L'ANALYSEUR THERMOGRAVIMETRIQUE
(MINERAL "C")



Températures : degrés C

chromatographie en phase gazeuse au cours de la pyrolyse du minéral C sous atmosphère neutre (hélium) (Figure N° 7).

Les composés formés sont CaO, SO₂, S, CaS . La présence de CaS a été détectée par diffractométrie des rayons X après pyrolyse du minéral "C" sous azote. Le soufre élémentaire a été observé sous forme de dépôt sur les parois de la chambre d'analyse.

Par ailleurs, pour ce même minéral, la faible quantité de CO₂ fixée dans les tubes d'absorption sous atmosphère d'azote: 245 mg, alors que la masse éliminée égale 441 mg (Tableau N° 14) montre que ce composé est également réduit au rouge par le carbone selon la réaction :



La présence de CO a également été détectée par chromatographie en phase gazeuse sous balayage d'hélium.

L'augmentation des pertes de masse due à la réduction des sulfates lorsque l'échauffement a lieu en atmosphère neutre a pour conséquence pratique une élévation des teneurs en phosphate tricalcique (TCP %) des minerais renfermant des matières organiques (Tableau N° 16).

Tableau N° 16

Type de minéral	Teneurs T C P %	
	Calciné sous oxygène	Calciné sous azote
B	70,01 %	72,54 %
C	75,01 %	77,24 %
D	72,85 %	73,70 %

./...

c) Dosage gravimétrique des composés dégagés

- le dosage de l'eau :

Quelle que soit l'atmosphère du four, neutre ou oxydante, les minerais étudiés libèrent de l'eau. Ce dégagement en atmosphère neutre, totalement dépourvue de comburant, montre qu'il s'agit d'eau inorganique. En atmosphère oxydante, les matières organiques ayant été éliminées pendant la seconde perte de masse, la combustion du résidu riche en carbone ne donne pas lieu à la formation d'eau. Ainsi, l'eau dégagée sous oxygène égale l'eau dégagée sous azote (Tableau N° 17).

Tableau N° 17

Type de minerai	A	B	C	D
Teneur en eau sous azote %	0,17	0,53	0,17	0,44
Teneur en eau sous oxygène %	0,21	0,51	0,17	0,46

L'eau ainsi dosée appartient à la matière phosphatée comme l'ont montré les déterminations effectuées à partir d'éléments phosphatés épurés. Les rapports H_2O/P_2O_5 caractéristiques des quatre minerais prennent les valeurs suivantes :

Minerai A	H_2O/P_2O_5	=	0,007
Minerai B	H_2O/P_2O_5	=	0,018
Minerai C	H_2O/P_2O_5	=	0,005
Minerai D	H_2O/P_2O_5	=	0,015

- dosage du CO_2 minéral et du carbone organique :

Deux procédés de dosage de CO_2 sont retenus suivant la teneur en matières organiques du minerai étudié.

./...

- cas des minerais pauvres en matières organiques :

Les teneurs en CO₂ minéral et C organique sont obtenues par exploitation directe des résultats du dosage gravimétrique. Le CO₂ minéral éliminé est déterminé par pesée des tubes à amiante sodée sous balayage d'azote. Le C organique s'obtient en faisant la différence entre le CO₂ total fixé sous oxygène et le CO₂ minéral fixé sous azote.

$$\text{CO}_2 \text{ org.} = \text{CO}_2 \text{ total} - \text{CO}_2 \text{ minéral}$$

(6)

$$\text{d'où C org.} = \frac{\text{CO}_2 \text{ org.}}{3,664}$$

Ainsi, dans le cas du minerai A :

- CO ₂ total dosé sous oxygène	975,0 mg
- CO ₂ minéral dosé sous azote	974,6 mg
- CO ₂ organique obtenu par différence	0,4 mg

La teneur en C organique correspondante est négligeable et la teneur en CO₂ minéral éliminé, identique sous azote et sous oxygène, égale 9,75 %.

- cas des minerais renfermant des matières organiques :

En raison des anomalies observées sous balayage d'azote (réduction du CO₂, réduction des sulfates donnant des composés susceptibles de se fixer sur l'amiante sodée), le dosage du CO₂ par pesée des tubes d'absorption après essais dans ces conditions n'est pas possible. Par suite, le dosage du CO₂ minéral et du carbone organique est effectué par pyrolyse sous atmosphère d'oxygène. La méthode retenue combine les données de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse gravimétrique de CO₂ et H₂O au moyen des tubes d'absorption.

* calcul de la teneur en CO₂ minéral dégagé :

soit x la masse de CO₂ minéral

- dosage gravimétrique :

$$\text{CO}_2 \text{ total} = \text{CO}_2 \text{ organique} + x$$

$$\text{d'où C organique} = \frac{\text{CO}_2 \text{ total} - x}{3,664}$$

(7)

./...

- thermogravimétrie :

$$C \text{ organique} = \text{Perte TG} - (\text{H}_2\text{O gravimétrie} + x) \quad (8)$$

En combinant les égalités (7) et (8) on obtient x.

* calcul de la teneur en C organique :

Il est aisé de déterminer le carbone organique par différence au moyen des données de l'analyse gravimétrique.

$$\text{CO}_2 \text{ organique} = \text{CO}_2 \text{ total} - \text{CO}_2 \text{ minéral} \quad (9)$$

$$\text{d'où } C \text{ organique} = \frac{\text{CO}_2 \text{ organique}}{3,664}$$

Les teneurs en CO₂ minéral et C organique éliminés sont récapitulées ci-après (Tableau N° I8).

Tableau N° I8

Type de minéral	A	B	C	D
CO ₂ minéral %	9,75	7,20	4,09	5,11
C organique %	-	0,36	0,45	0,49

III.3.4.4 - Récapitulatif des données du dosage gravimétrique

- L'eau : la libération de l'eau incluse dans les minerais phosphatés intervient dans trois domaines de température en relation avec les forces d'attraction qui la retiennent au minéral. La méthode exposée nous a permis de distinguer et de doser de manière sélective, dans un minéral d'aspect sec, en équilibre avec l'atmosphère ambiante :

./...

- l'eau d'adsorption, disposée en couches mono ou multi moléculaires et l'eau capillaire retenue sous tension dans les micropores. Sa libération (première perte de masse) s'effectue à basse température.
- l'eau liée retenue par des liaisons plus solides et éliminée entre 150°C et 400-500°C (seconde perte de masse).
- l'eau appartenant à la matière phosphatée et dégagée pendant la troisième perte de masse. Il s'agit d'eau de constitution ou provenant de la libération des groupements hydroxyles.

Ainsi, au cours de la montée en température, les minerais phosphatés libèrent constamment de l'eau. Ce phénomène a une influence bénéfique sur la calcination des minerais phosphatés.

- la dissociation des carbonates est facilitée en présence de vapeur d'eau (augmentation de la vitesse de réaction) comme l'ont vérifié des essais comparatifs effectués sur différentes qualités du minerai D renfermant des proportions variables d'eau.
 - l'élimination de l'eau liée provoque un phénomène de décrépitation qui facilite la désagrégation des agglomérats carbonato-phosphatés. Cet effet se traduit par des perturbations caractéristiques sur la courbe d'analyse thermogravimétrique en dérivation.
 - les processus de décomposition thermique des matières organiques sont également influencés par la présence de vapeur d'eau.
- CO₂ minéral : les teneurs en CO₂ minéral obtenues par gravimétrie après pyrolyse du minerai sont proches de celles obtenues par l'établissement de bilans matière à partir des analyses chimiques des minerais crus et calcinés. Cependant, la méthode chimique fait intervenir de nombreux résultats expérimentaux ; elle est de plus faussée par l'évolution du minerai lors du retour aux conditions ambiantes - recarbonatation et hydratation de l'oxyde de calcium qui font varier les teneurs en CO₂ et les rendements masse des calcinés. Par suite, la méthode gravimétrique est plus satisfaisante car elle s'applique au CO₂ effectivement dégagé au cours du traitement thermique.

Les résultats obtenus par dosage gravimétrique après traitement thermique à 1000°C sont inférieurs aux teneurs chimie du minerai cru. Cet écart vérifie qu'une calcination poussée à 1000°C n'élimine pas totalement le CO₂ apatitique.

- Matières carbonées : l'élimination des matières carbonées s'effectue en deux stades :

- a) seconde perte de masse : combustion des matières organiques
- b) troisième perte de masse : combustion du résidu riche en carbone

La méthode exposée permet de différencier et de doser le carbone élémentaire appartenant à ces deux espèces et ainsi de prévoir la température de calcination permettant leur élimination.

Pour les quatre minerais, la répartition du carbone organique s'établit ainsi (Tableau N° 19) :

Tableau N° 19

Type de minerai	A	B	C	D
Première perte de masse	-	-	ε	-
Deuxième perte de masses - M.O.	0,13%	0,07%	1,54%	0,09%
Troisième perte de masse C élémentaire	ε	0,36%	0,45%	0,49%
Totaux	0,13%	0,43%	1,99%	0,58%

Ces résultats permettent de classer en deux groupes les quatre minerais étudiés.

Premier groupe - minerais B et D : les matières carbonées sont essentiellement constituées du résidu riche en carbone existant dans le minerai en place, tandis que les matières organiques vraies sont très peu représentées. Ainsi, seul un traitement à haute température (750-800°C) éliminera ce résidu carboné.

Deuxième groupe - minéral C : Ce minéral par contre renferme des matières organiques vraies entrant en combustion à basse température (150-500°C), en quantité appréciable. On observe également un résidu carboné notable dont l'élimination nécessite une calcination à haute température. Enfin, bien que très pauvre en "C organique", le minéral A est à rapprocher du minéral C en raison du comportement thermique des matières carbonées qu'il renferme.

III.4 - Conclusion

L'analyse thermique simple mesure la perte au feu des minerais phosphatés et permet leur classement suivant leur aptitude à la calcination. Cependant, alors que l'analyse thermique donne un résultat global, l'analyse thermogravimétrique (TG - TGD) présente l'avantage, grâce à la programmation de montée en température, de décomposer la perte totale en trois groupes de réactions. Le dosage gravimétrique de H₂O et CO₂ dégagés au cours de la pyrolyse, complété par les données de l'analyse chimique des minerais crus et calcinés (bilans matière), renseigne sur la température de dégagement, la nature et la quantité des constituants éliminés.

Trois sortes d'eau ont été isolées et dosées : eau d'adsorption et capillaire, "eau liée", eau appartenant à la matière phosphatée. Leur influence sur le comportement thermique des minerais phosphatés a été mise en évidence.

L'élimination complexe des matières organiques a été précisée. Leur combustion, entre 150°C et 450-500°C, laisse un résidu riche en carbone dont l'oxydation vers 720°C se superpose à celle de la matière carbonée originelle présente en proportions variables dans les phosphates sédimentaires. Ainsi, un traitement thermique visant à l'élimination totale du carbone organique nécessite une température de calcination élevée (720°C).

Le CO₂ minéral, effectivement dégagé au cours du traitement thermique peut être dosé directement. Les cinétiques très différentes de l'élimination du CO₂ des carbonates libres et de la molécule apatitique montrent que l'efficacité d'un traitement thermique ayant pour objet la libération de l'oxyde de calcium des carbonates libres ne pourra être appréciée par le seul examen des teneurs en CO₂ résiduel.

L'influence importante de l'atmosphère baignant l'échantillon a pu être mise en évidence. Sous atmosphère oxydante les matières organiques s'éliminent par combustion. Sous balayage d'azote, le milieu réducteur dû, au niveau de l'échantillon, à la présence de matières organiques en voie de décomposition, permet la réduction des sulfates et par suite une sensible augmentation de la perte de masse dont l'intérêt industriel est à souligner.

La technique exposée n'offre cependant qu'un aspect du comportement thermique des phosphates sédimentaires car elle se limite à l'étude qualitative et quantitative des composés éliminés. Elle ne renseigne pas en effet sur les quantités de chaleur absorbées ou dégagées lors des réactions observées. L'analyse thermique différentielle objet du chapitre suivant permettra l'étude des effets thermiques engendrés par la montée en température.

IV - ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES SEDIMENTAIRES PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

IV.1 - Description succincte de l'appareil utilisé

L'analyse thermique différentielle, ATD, permet d'enregistrer en fonction du temps ou de la température, la différence de température entre un échantillon et un milieu de référence lorsque ceux-ci sont placés dans une enceinte soumise à un programme de température déterminé . . (14), (19), (20), (21)

L'analyseur ADAMEL - ATD 63 - est doté d'un four pouvant atteindre 1500°C selon trois programmes de températures définis par des cames au profil approprié : 150°C/h, 300°C/h, 600°C/h. La sensibilité sur le signal différentiel ΔT peut être choisie dans une large gamme allant de 2 $\mu V/cm$ à 1 mV/cm. Le moufle est doté à sa base d'un orifice permettant l'admission de gaz de balayage.

Les essais sont pratiqués soit en atmosphère normale (air), soit sous balayage ascendant d'oxygène. Dans le premier cas l'atmosphère du four est renouvelée en permanence par des courants de convection ascendants provoqués par l'échauffement. Les gaz dégagés par l'échantillon sont entraînés par cet effet de cheminée et l'atmosphère baignant l'échantillon est oxydante. Sous balayage d'oxygène, les combustions sont facilitées et les pics s'y rapportant mieux résolus, tandis que ceux qui correspondent aux réactions endothermiques restent inchangés. Le balayage d'oxygène sera donc retenu pour étude des minerais riches en matières organiques.

IV.2 - Exploitation qualitative d'un diagramme ATD

IV.2.1 - Présentation d'un diagramme type

La différence de température ΔT est portée en ordonnée. Les effets endothermiques correspondant à des absorptions d'énergie sont comptés positivement ; les effets exothermiques marquant des pertes d'énergie calorifique sont comptés négativement. La température T ou le temps t sont portés en abscisse par valeurs croissantes.

Les diagrammes ATD des minerais phosphatés sédimentaires montrent une succession de pics complexes endothermiques et exothermiques apparaissant dans quatre domaines de température délimités par les points où la courbe thermodifférentielle et la ligne de base se rejoignent.

- Premier domaine : 25 à 200°C - réaction endothermique
- Deuxième domaine : 200 à 500/600°C. Il s'agit en réalité d'un ensemble composite résultant du chevauchement de pics endothermiques et exothermiques dont l'amplitude varie suivant la composition des minerais.
- Troisième domaine : 500/600 à 800°C - réaction exothermique
- Quatrième domaine : 800 à 940°C - réaction endothermique

IV.2.2 - Interprétation des diagrammes ATD des minerais phosphatés

L'étude des effets thermiques observés lors de la pyrolyse des phosphates naturels est menée au moyen des quatre minerais type retenus pour l'étude par thermogravimétrie.

L'essentiel des réactions engendrées au cours de la montée en température s'accompagnant de pertes de matière, l'interprétation des diagrammes ATD est étayée par les données de l'analyse thermogravimétrique :

- les vaporisations, les distillations, les dissociations sont endothermiques
- les combustions sont exothermiques

Les réactions qui s'effectuent à masse constante, (changements d'état) et les synthèses, mettent en jeu des quantités de chaleur beaucoup moins importantes. Les pics correspondants de très faible amplitude, sont par suite difficiles à détecter car ils sont masqués par les précédents.

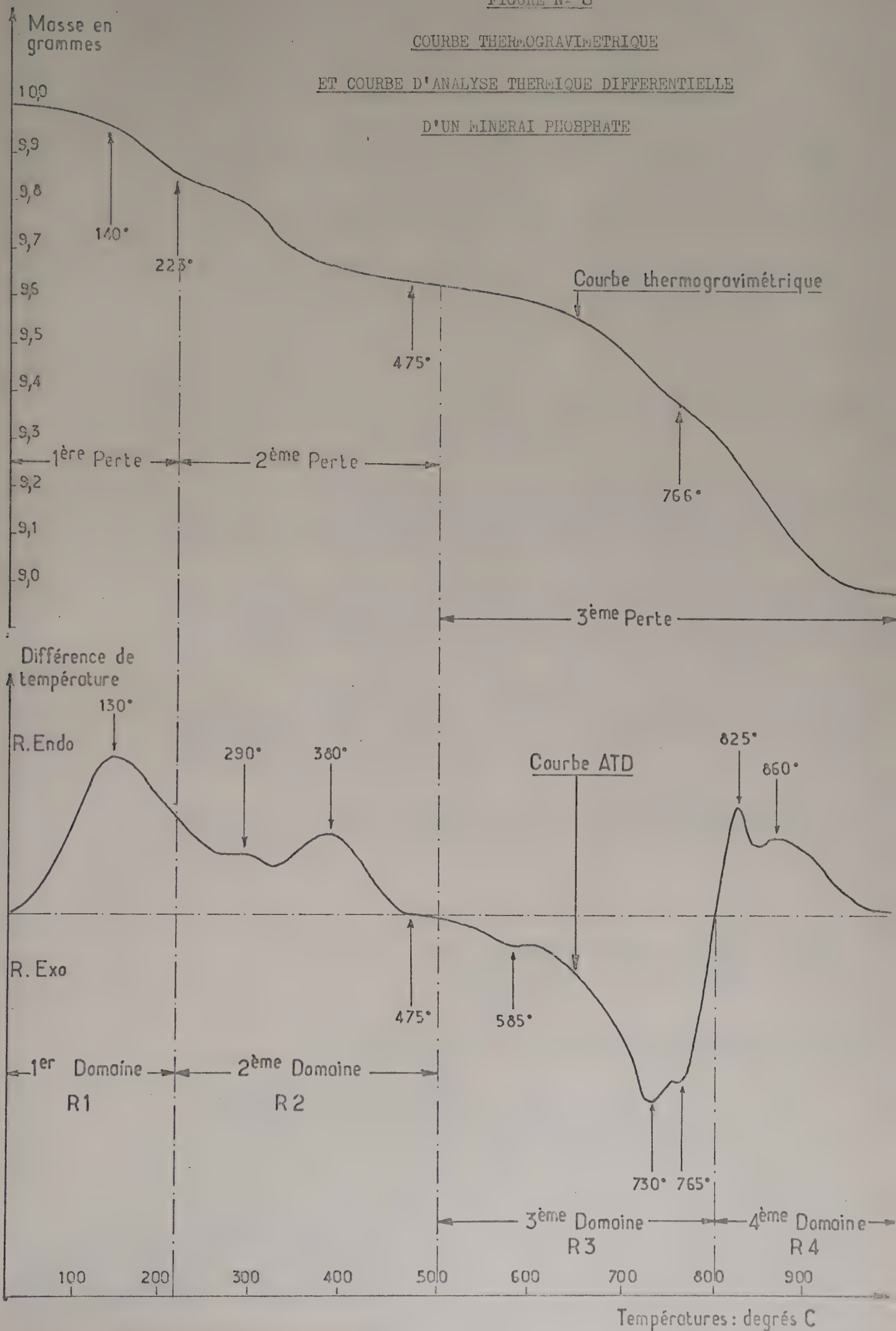
Les pics ATD traduisant essentiellement les quantités de chaleur mises en jeu lors des réactions s'accompagnant de pertes de masse, nous adopterons le plan en trois points retenu lors de l'étude par analyse thermogravimétrique.

FIGURE N° 8

COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

ET COURBE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

D'UN MINERAL PHOSPHATE



- Le premier domaine de température ATD correspondra à la première perte de masse TG
- Le second domaine de température ATD correspondra à la seconde perte de masse TG
- Les troisième et quatrième domaines de température ATD correspondront à la troisième perte de masse TG. (Figure N° 8)

IV.2.2.1 - Etude des réactions dans le premier domaine de température

Cette première réaction, endothermique, est due à la vaporisation de l'eau d'adsorption. La forme étalée du pic, passant par un maximum vers 150°C, révèle un phénomène lent.

Dans le cas du minerai type C (Figure N° 11), riche en matières organiques, la courbe ATD recoupe franchement la ligne de base vers 210°C indiquant que la réaction exothermique suivante - combustion des matières organiques - s'amorce à plus basse température.

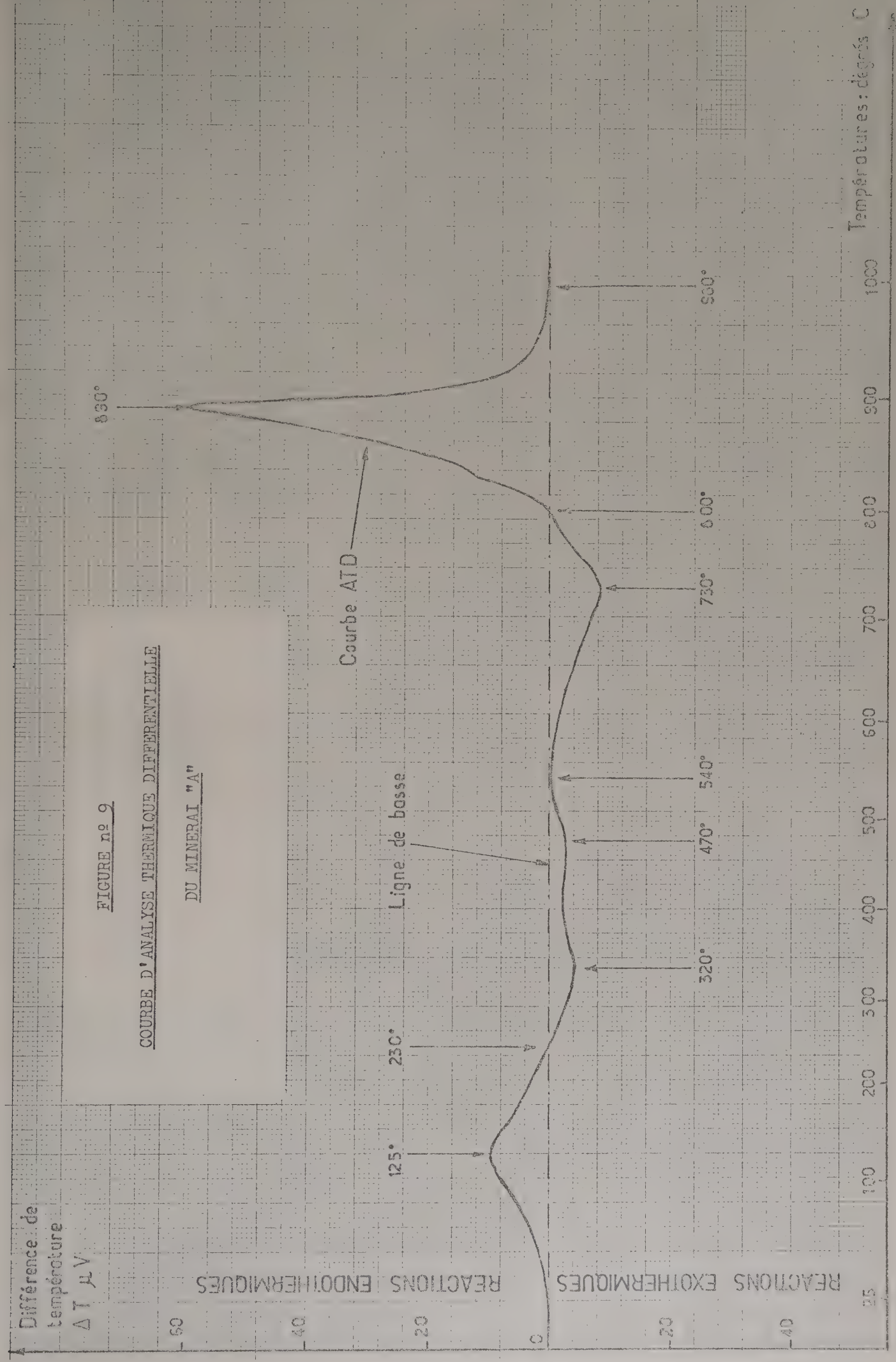
Dans le cas des minerais A, B, D (Figures N° 9, 10, 12), pauvres en matières organiques, le pic endothermique de vaporisation de l'eau d'adsorption est relayé par les réactions endothermiques du second domaine de température.

Lorsque le minerai renferme de l'eau "d'humectation", la vaporisation de celle-ci donne lieu à un pic superposé au précédent mais plus aigu .

IV.2.2.2 - Etude des réactions dans le second domaine de température

Cet intervalle de température est marqué par des réactions simultanées et de signe opposé :

- vaporisation de l'eau liée (endothermique)
- combustion des matières organiques (exothermique)



Difference de
température
 $\Delta T_{\mu V}$

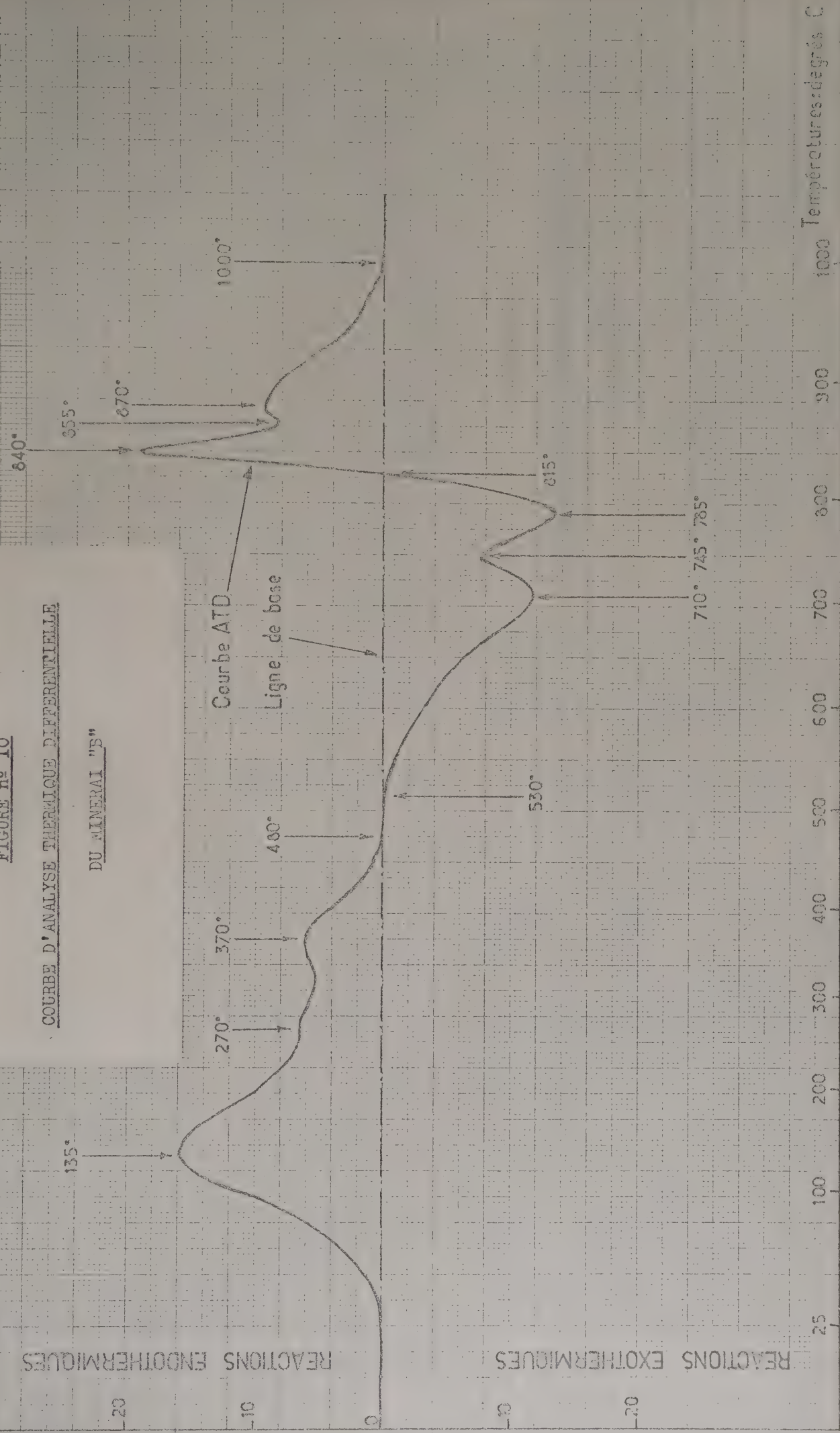
REACTIONS ENDOTHERMIQUES

REACTIONS EXOTHERMIQUES

FIGURE n° 10

COURBE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

DU MINERAL "B"



Température: degrés C

Différence de température

ΔT μV

R. ENDO.

A

-10

0

-20

-40

-60

-80

-100

-120

140°

210°

560°

735° 770°

Courbe ATD

420°

Ligne de base

620°

605°

320°

300°

200°

100°

25

100

200

300

320

500

600

700

800

900

1000

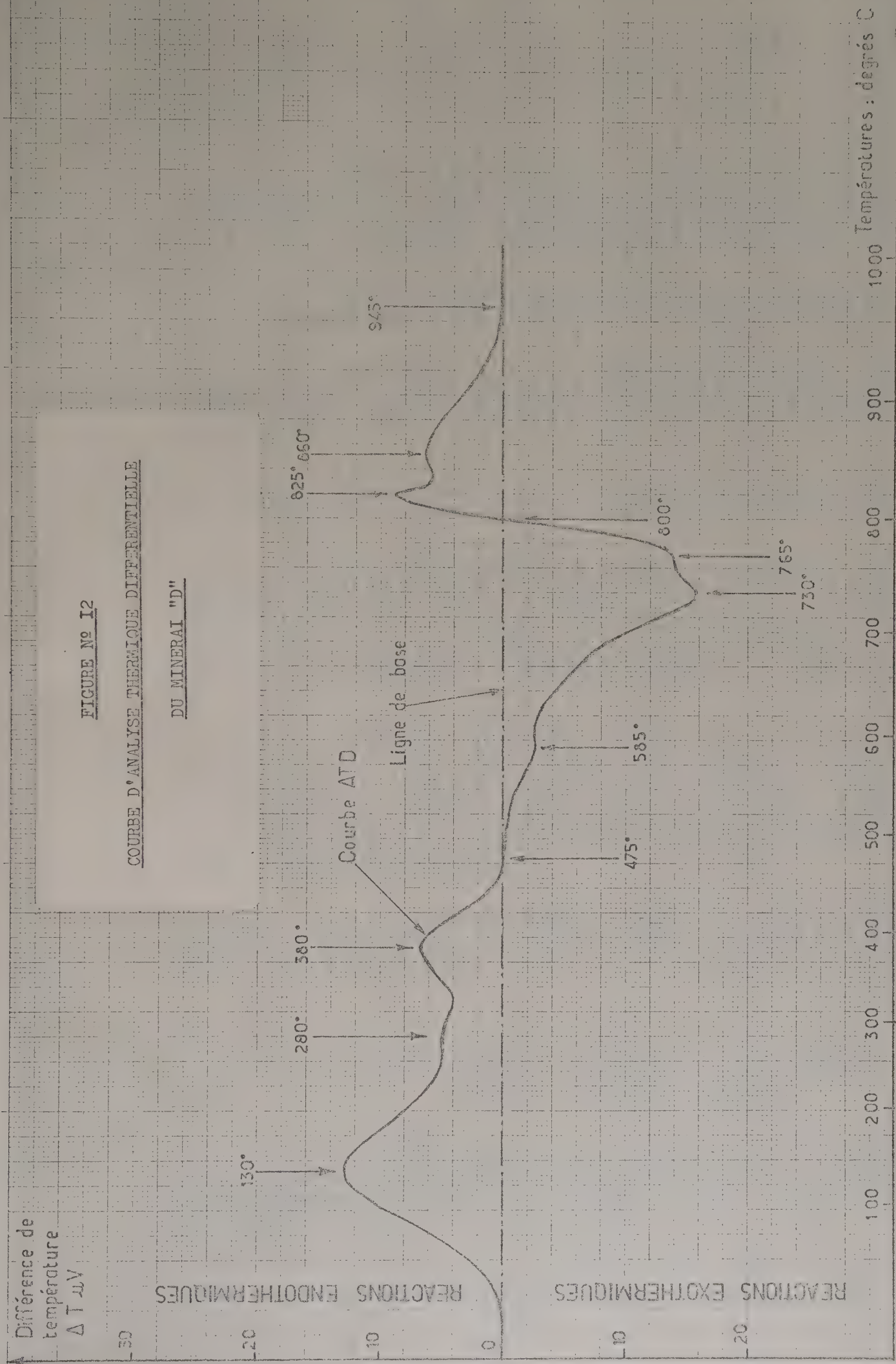
Températures: degrés C

FIGURE n° II

COURBE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

DU MINERAL "C"

REACTIONS EXOTHERMIQUES



Etant donnée la présence de ces deux constituants, en proportions variables, dans les minerais phosphatés, l'aspect de la courbe ATD variera suivant les minerais et représentera la résultante des effets endothermiques et exothermiques de signe opposé.

Pour les minerais pauvres en matières organiques, les réactions endothermiques d'élimination de l'eau liée prédominent.

Les minerais B et D présentent deux pics homologues d'inégale hauteur. Le premier peu marqué à 270°C "B" et 280°C "D". Le second beaucoup plus net apparaît à 370°C "B" et 380°C "D" (Figures N° 10 et 12).

Pour le minerai "A", les effets s'annulent et la courbe différentielle reste proche de la ligne de base (Figure N°9).

Pour les minerais riches en matières organiques - type C (Figure N°11), le phénomène inverse est observé : les effets endothermiques sont masqués par les réactions exothermiques. Si les essais sont effectués dans l'air, la combustion des matières organiques est représentée par une vague exothermique sans sommets bien définis et couvrant un large domaine de température. Le retour à la ligne de base n'a pas lieu, la réaction suivante étant avancée.

La mauvaise résolution du diagramme est due à l'élimination défectueuse des matières organiques qui s'effectue par combustion lente ou distillation en raison du déficit d'oxygène au niveau de l'échantillon. L'admission d'oxygène modifie profondément le pic de combustion (Figure N° 13). Après 210°C, la combustion beaucoup plus vive, donne lieu à un pic exothermique, bien résolu, beaucoup plus haut et étroit que précédemment.

On distingue sans ambiguïté deux maxima à 320 et 420°C. A 550°C, la courbe ATD rejoint tangentiellement la ligne de base indiquant la fin de la réaction.

IV.2.2.3 - Etudes des réactions dans les troisième et quatrième domaines de température

La troisième perte de masse observée par TG correspond, nous l'avons vu, à des dissociations (endothermiques) et à des combustions (exothermiques). Les effets thermiques de signe opposé se chevauchent partiellement sur le diagramme ATD.

Les pics exothermiques détectés entre 600°C et 800°C se rapportent aux réactions du troisième domaine de température ATD.

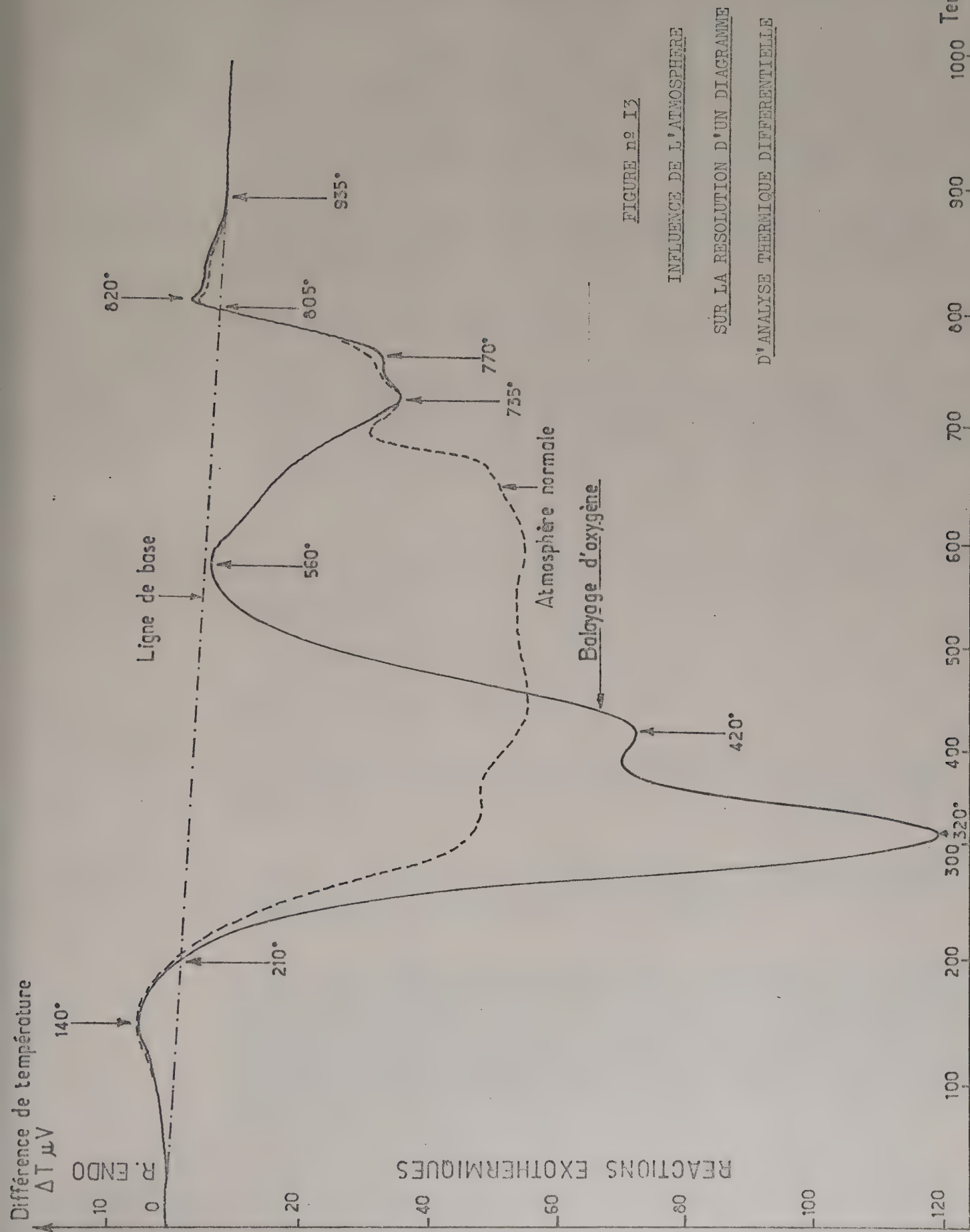


FIGURE n° 13

INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE
 SUR LA RESOLUTION D'UN DIAGRAMME
 D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les pics endothermiques apparaissent au-delà de 800°C et jusqu'à 940°C (quatrième domaine de température).

Les réactions exothermiques, bien représentées dans les minerais pauvres en carbonates libres, type C et D, se marquent par deux pics repérés par leurs sommets à 730°C - 735°C et 765°C - 770°C. Le premier est dû à la combustion du résidu riche en carbone, le second est en relation avec les transformations physico-chimiques intervenant au niveau de la molécule apatitique (Figures N°II et I2).

En ce qui concerne les minerais riches en carbonates type A et B (Figures N° 9 et I0), ces deux réactions sont partiellement masquées :

- par la dissociation de la calcite qui apparaît normalement à partir de 640°C - type A (Figure N°9)
- par la dissociation du MgCO_3 de la dolomite qui s'amorce vers 450°C - type B (Figure N°I0). Le pic de dissociation de MgCO_3 se marque par un retour à la ligne de base repéré à 745°C masquant totalement la réaction de combustion des matières organiques. Dans le cas de minerais plus riches en dolomite, le pic à 745°C est franchement endothermique.

Les réactions endothermiques du quatrième domaine de température se rapportent à la décarbonatation du minerai :

- dissociation de la calcite CaCO_3
- dissociation de la dolomite $\text{Ca, Mg (CO}_3)_2$
- libération du CO_2 apatitique

Amorcées antérieurement, elles se développent librement au-delà de 800°C environ en raison de la fin des réactions exothermiques précédentes.

La dissociation du carbonate de calcium de la calcite ou de la dolomite donne un pic dont l'amplitude et la température varient suivant la quantité de matière dissociée.

Dans le cas de minerais peu riches en carbonates libres, un épaulement apparaît vers 840°C - 845°C, en relation avec le dégagement du CO_2 apatitique. Vers 940°C, cette réaction s'amortit et la courbe ATD rejoint tangentiellement la ligne de base. Cette disposition montre que l'élimination du CO_2 apatitique s'effectue lentement à l'inverse de la libération du CO_2 des carbonates libres, ce qui vérifie les conclusions de l'analyse thermogravimétrique. (22)

IV.2.3 - Intérêt de l'analyse thermique différentielle qualitative

Sa contribution à l'étude du comportement thermique des minerais phosphatés

L'analyse thermique différentielle comme technique d'identification des espèces minérales est utilisée depuis longtemps par les minéralogistes. Cependant, elle est limitée dans ses applications car elle procède par comparaison avec des produits de référence. Par suite, toute interprétation doit être faite avec prudence, un effet thermique donné pouvant avoir des causes diverses : c'est ainsi que la vaporisation de l'eau liée et la décomposition d'une partie des matières organiques donnent lieu à des réactions endothermiques dans le même domaine de température.

Néanmoins, l'interprétation des digrammes ATD des minerais phosphatés a pu être menée de manière satisfaisante en complétant la méthode classique, rappelée ci-dessus, par l'utilisation des données de l'analyse thermogravimétrique couplée au dosage gravimétrique du dioxyde de carbone et de l'eau dégagés au cours de la pyrolyse. A l'issue de cette étude analytique, les principaux pics constitutifs des diagrammes ATD ont pu être attribués à des réactions précises caractérisant les éléments de la gangue sensibles à l'élévation de température. Le diagramme ATD d'un minerai phosphaté représente donc un condensé de sa composition minéralogique. Il constitue une caractéristique de ce minerai, permettant souvent une identification rapide.

En complément de ce rôle d'identification minéralogique, le diagramme ATD permet, grâce à la programmation de température, la séparation des effets thermiques engendrés lors de la calcination. Cette méthode s'inscrit ainsi parmi les méthodes dynamiques permettant la visualisation en continu des effets thermiques se développant au sein du minerai étudié au cours de son échauffement. Ainsi, dans la mesure où les conditions de montée en température se rapprochent de celles réalisées dans les fours industriels, le diagramme ATD renseigne sur l'enchaînement des réactions se succédant dans un tel four. L'analyse thermique différentielle constitue donc une méthode d'étude efficace du comportement thermique des minerais phosphatés. L'aptitude à la calcination d'un minerai donné pourra être appréciée par simple lecture de son diagramme ATD.

Ainsi, la courbe ATD des minerais riches en matières organiques montrera des pics exothermiques très développés traduisant la quantité de chaleur potentielle contenue dans le minerai. Inversement, les minerais carbonatés s'individualiseront par des pics endothermiques dont l'importance est en relation avec l'abondance des carbonates libres (calcite, dolomite). Ces pics renseignent sur la qualité d'énergie consommée par le minerai lors du traitement thermique et indépendante de sa chaleur sensible.

Les domaines de température dans lesquels s'effectuent ces réactions apparaissent également dans les diagrammes ATD. Ces données permettent de choisir les températures de calcination nécessaires à la réalisation d'objectifs préalablement fixés : séchage, décarbonatation, élimination des matières organiques.

L'interprétation des diagrammes d'analyse thermique différentielle apporte donc un faisceau de renseignements indispensables lors de l'étude prévisionnelle des minerais proposés à la calcination. Cependant, si cette analyse permet de définir la nature et le domaine de température des réactions et d'apprécier leur intensité, elle ne permet pas la mesure des phénomènes détectés et demeure empirique. Ces limitations nous ont conduits à adapter cette méthode au cas particulier des minerais phosphatés.

IV.3 - Application de l'analyse thermodifférentielle à la mesure des ----- chaleurs de réaction -----

IV.3.1 - Principe de la méthode (21), (22), (23) -----

La détermination quantitative de l'effet thermique des réactions provoquées par l'échauffement de l'échantillon est fondée sur la relation ci-dessous : (23), (24), (25), (26)

$$Q = \int_{t_0}^{t_1} K_T \Delta T dt \quad (10)$$

Q = quantité de chaleur mise en jeu lors de la réaction mesurée

K_T = coefficient de proportionnalité de l'appareil à la température T

ΔT = différence de température entre les deux soudures des couples thermoélectriques, placées l'une sous le creuset de référence et l'autre sous le creuset d'analyse

dt = intervalle de temps

t_0 et t_1 = temps initial et temps final de la réaction

Plus simplement, la formule (10) peut s'écrire :

$$Q = K_T S \quad (11)$$

où S représente l'aire du pic ATD exprimée en cm^2 . De manière plus rigoureuse, l'aire S peut être exprimée en microvolts-secondes : $\mu\text{V.s}$, ce qui permet de s'affranchir, comme nous le verrons, des réglages de la baie de mesure. (23)

- les microvolts représentent la force électromotrice correspondant à la différence de température ΔT
- les secondes représentent le temps déterminé d'après la vitesse de déroulement du diagramme.

Le coefficient de proportionnalité K dépend de nombreux paramètres, caractéristiques de l'appareil utilisé et très difficiles à isoler et à mesurer. De nombreux auteurs se sont penchés sur ce problème, et à notre connaissance, tous ont conclu à l'impossibilité de déterminer K par le calcul. La détermination des quantités de chaleur nécessite donc un étalonnage préalable. Celui-ci s'effectue au moyen de composés aux propriétés thermiques connues et dont les réactions et transformations permettent de couvrir l'intervalle de température où les déterminations ultérieures seront effectuées. Pour chacun des étalons, le rapport $Q/S = K$ est évalué et finalement l'étalonnage de l'appareil permet, à l'aide de toutes les substances de référence retenues, la construction de la courbe expérimentale d'équation :

$$K = f(T) \quad (12)$$

Connaissant les surfaces S engendrées par la différentes réactions constituant le diagramme du minéral étudié, il est aisé de déterminer Q_i pour chacune de ces réactions en appliquant la formule expérimentale caractéristique de l'appareil :

$$Q_i = K_T \cdot S \quad (13)$$

où S représente la surface du pic mesurée dans le domaine de température considéré, dans lequel le coefficient K prend la valeur K_T . Si le domaine de température étudié comporte plusieurs réactions, la quantité totale de chaleur mise en jeu, ou bilan des chaleurs de réaction sera égale à $Q = \sum Q_i$. Ramené à l'unité de masse du corps étudié, le bilan des chaleurs de réaction s'écrira :

$$\frac{\sum Q_i}{m} = \frac{Q}{m} \quad (14)$$

et s'exprimera en calories par gramme.

IV.3.2 - Conditions expérimentales

L'exploitation quantitative de l'analyse thermique différentielle s'appuie sur des conditions opératoires qui doivent être impérativement réalisées. Elles sont de deux ordres :

- a) L'équilibre thermique dans le moufle doit être parfait afin que ΔT corresponde exclusivement à l'effet thermique étudié et ne soit pas faussé par l'échauffement préférentiel d'un des creusets.

Nous distinguerons :

- les erreurs dues à la géométrie de la tête de mesure
 - les erreurs dues aux différences de comportement thermique entre la substance de référence et l'échantillon.
- b) Les paramètres caractéristiques de l'appareil utilisé définis par les conditions expérimentales doivent être constants. Ils se rapportent :
- d'une part aux éléments interchangeables de la tête de mesure
 - d'autre part aux réglages retenus.

IV.3.2.1 - Equilibre thermique du moufle

IV.3.2.1.1 - Erreurs dues à la géométrie de la tête de mesure

La géométrie de la tête de mesure doit présenter une symétrie aussi parfaite que possible, ainsi :

- le moufle doit être bien centré dans le tube laboratoire et le tube d'alumine sur lequel il repose doit être parfaitement vertical
- la distance entre les creusets et la paroi interne du moufle doit être constante. De plus, le jeu entre les creusets et les hampes des thermocouples dans lesquelles ils s'emboîtent doit être aussi limité que possible

N.B. Conformément à la convention internationale, les réactions exothermiques seront comptées négativement et les réactions endothermiques seront comptées positivement.

- les creusets doivent être à la même hauteur, à égale distance de la plateforme du moufle et parfaitement appariés : même poids, même épaisseur. Il est indispensable de disposer d'un lot de creusets suffisamment important afin de constituer des paires possédant le même comportement thermique.
- les thermocouples doivent également être parfaitement appariés, en bon état, sans zones de faiblesse risquant de modifier localement leurs propriétés thermoélectriques. Les soudures faites avec le plus grand soin seront de même diamètre. Elles ne doivent pas être poluées lors de leur confection.
- le flux de chaleur émis par le tube laboratoire du four doit être homogène dans la zone où se trouve le moufle pour éviter tout chauffage préférentiel. L'hétérogénéité du chauffage est particulièrement sensible lors du démarrage de l'essai. Comme il n'est pas possible d'agir sur le four, on compense de telles imperfections par le réglage de la tête de mesure. Il faut rechercher par tâtonnement la position d'équilibre thermique.

Les différentes causes d'erreurs se détectent et se corrigent pas l'examen de la "ligne de base" obtenue en chargeant les deux creusets d'analyse et de référence de la même substance thermiquement inerte. Dans ces conditions, la différence de température entre les deux creusets doit rester nulle, quelle que soit la température du moufle et le diagramme doit être représenté par une droite de pente nulle parallèle à l'axe des temps.

IV.3.2.1.2 - Erreurs dues aux différences de comportement thermique entre la substance de référence et l'échantillon

Les erreurs précédentes éliminées, le creuset d'analyse est chargé de la substance à étudier et le creuset de référence d'une substance thermiquement inerte.

Les propriétés thermiques de l'élément de référence doivent être aussi proches que possible de celles du produit à analyser pour qu'en l'absence de réaction la courbe différentielle se superpose ou soit très proche de la ligne de base précédemment définie. Cela suppose un certain nombre de précautions de la part de l'expérimentateur.

La masse de produit doit être identique dans les deux creusets pendant tout l'essai. Cependant, au cours de nombreuses réactions (dissociations - combustions - vaporisations), la masse du produit analysé diminue progressivement à mesure que la température s'élève

alors que celle du produit de référence reste constante. L'échantillon étudié s'échauffe par conséquent plus vite et la ligne de base subit une dérive dans le sens des réactions exothermiques.

Les densités apparente et vraie de l'échantillon et du produit de référence doivent être proches de façon que le remplissage et le tassement dans les deux creusets soient identiques.

Les granulométries de l'échantillon et du produit de référence doivent être semblables et la dimension des grains suffisamment petite pour que les échanges thermiques au sein du minerai soient bons.

Ainsi, les échantillons phosphatés sont broyés au mortier puis tamisés sur une toile de module Afnor 24 jusqu'à admission totale. Ce broyage ménagé fut retenu après de nombreux essais, le minerai ne foisonnant pas, le remplissage du creuset est meilleur, la réactivité est bonne et les pics sont bien définis.

L'état physique de la substance analysée importe également. Ainsi, après une fusion, l'échantillon devenu pâteux ou liquide est meilleur conducteur de la chaleur ; de plus, le contact entre la paroi du creuset et la substance analysée étant plus étroit, les échanges thermiques sont meilleurs que dans le cas d'échantillons pulvérulents. Cette cause d'erreur peut être minimisée par la dilution de la substance réactive dans le matériau de référence thermiquement inerte.

La chaleur spécifique et la conductibilité thermique du produit de référence et de l'échantillon doivent être aussi proches que possible. Cependant, certaines réactions s'accompagnant d'importantes variations de la chaleur spécifique provoquent des changements de ligne de base, rendant difficile la délimitation de la surface à planimétrer. Là encore, la dilution de la substance réactive pourra pallier les difficultés rencontrées.

Afin de minimiser les erreurs dues à la différence de comportement thermique entre l'échantillon et le témoin, nous avons choisi comme élément neutre la fraction oolithique d'un minerai riche dépourvu de carbonates libres. Cet échantillon, après admission par un tamis de module Afnor 24, est rendu inerte par calcination à 1200°C. Ainsi préparé, ce minerai constitue un élément de référence thermiquement stable et suffisamment proche quant à ses propriétés physiques (densité, chaleur spécifique, conductibilité thermique) des minerais de phosphate crus.

IV.3.2.2 - Choix des conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont de deux ordres :

- les conditions définies par les éléments interchangeables de l'appareil et devant être périodiquement remplacés
- les réglages de la baie de mesure

IV.3.2.2.1 - Eléments interchangeables de la tête de mesure

- les creusets : Ils sont en alumine frittée, de forme haute et d'un volume utile approximativement égal à $0,25 \text{ cm}^3$. L'épaisseur des parois égale 1 mm. Le poids de phosphate contenu dans les creusets est ajusté à $0,4000 \pm 0,0001 \text{ g}$. Des creusets de plus petite taille permettent d'obtenir des diagrammes mieux résolus. Néanmoins, notre but n'étant pas de détecter des phénomènes thermiques mais d'obtenir la mesure de la quantité de chaleur reçue ou émise par un échantillon composite aussi représentatif que possible du minerai étudié, nous avons préféré utiliser les creusets les plus grands.
- les thermocouples : Les thermocouples utilisés - platine pur platine rhodié à 10 % de rhodium - permettent les mesures dans un large intervalle de température 25° à 1500°C . La finesse de ces thermocouples ($\phi = 0,20 \text{ mm}$) leur confère une forte résistance thermique, évitant les pertes de chaleur par conduction.

IV.3.2.2.2 - Réglages de la baie de mesure

Trois paramètres définissent les conditions de son utilisation :

- le programme de chauffe
- la sensibilité du signal différentiel
- la vitesse de déroulement du diagramme

./...

- Programme de chauffe :

Le programme de chauffe agit sur la forme des pics (hauts et étroits à vitesse d'échauffement rapide, plus bas et étalés à vitesse d'échauffement plus lente), mais non sur l'aire décrite. Deux diagrammes ATD de gypse - dilués à 10 % dans des oolithes calcinés - l'un à 300°C/h, l'autre à 600°C/h ont montré que les modifications dans le programme de chauffe n'influaient pas sur la surface décrite respectivement égale à 39,8 cm² et 40,2 cm². Les variations de la vitesse d'échauffement dues au vieillissement du four ou au remplacement de la résistance n'influent pas non plus sur la surface et par suite sur la précision des mesures. Ainsi deux enregistrements de gypse, pratiqués à cinq années d'intervalle, ont donné des aires égales à 40,2 cm² et 39,05 cm² pour le pic de deshydratation ; le remplacement entre temps de la résistance du four avait cependant occasionné une légère variation du programme de chauffe, 560 à 600°C/h.

- Vitesse de déroulement du diagramme et sensibilité :

Les diverses combinaisons de la sensibilité et de la vitesse de déroulement du diagramme conditionnent la forme et l'aire des pics. Suivant la réactivité des produits étudiés, ces deux paramètres seront réglés de manière à cadrer au mieux le diagramme. Par suite, selon le réglage retenu, une même unité de surface ne correspondra pas toujours à la même quantité de chaleur. Si on évalue les pics en unité de surface (centimètres carrés), l'étalonnage ne sera valable que pour un seul réglage. Par contre, si les aires des pics ATD sont évaluées en $\mu V.s$ par changement des unités se rapportant aux coordonnées cartésiennes du diagramme, tous les réglages disponibles sur l'appareil seront valables. Ainsi, l'axe des abscisses du diagramme ATD sera gradué en secondes, celui des ordonnées en microvolts.

Suivant le réglage retenu, le tableau de conversion ci-après (tableau N° 20) fournit en $\mu V.s$ les valeurs correspondant à 1 cm² de diagramme pour les différentes combinaisons de la sensibilité et de la vitesse de déroulement du papier.

./...

Tableau N°20

- Tableau de conversion des unités de surface des pics ATD -

Valeurs exprimées en $\mu\text{V.s}$ pour un cm^2 de diagramme

Vitesse de déroulement du diagramme mm/h	Sensibilité sur ΔT (μV pour 25 cm)				
	50 μV	100 μV	200 μV	500 μV	1000 μV
50	1440	2880	5760	14400	28800
100	720	1440	2880	7200	14400
150	480	960	1920	4800	9600
200	360	720	1440	3600	7200
300	240	480	960	2400	4800
400	180	360	720	1800	3600

Les conditions retenues pour l'analyse thermique différentielle des minerais phosphatés permettant l'établissement des diagrammes les mieux résolus furent choisies après de nombreux essais systématiques. Elles s'établissent comme suit :

- Programme de chauffe : 600°C/h soit 10°C/mm
- Sensibilité sur ΔT affichée au préamplificateur 100 μV pour 25 cm d'échelle, soit 4 $\mu\text{V/cm}$
- Vitesse de déroulement du diagramme 300 mm/h

Dans ces conditions, 1 cm^2 représente 480 $\mu\text{V.s}$.

Les réglages furent conservés lors de l'étalonnage de l'appareil afin de mesurer des effets thermiques du même ordre de grandeur que ceux qui se manifestent dans les minerais phosphatés. Cependant, si les conditions l'exigent les aires sont exprimées en $\mu\text{V.s}$. Le tableau ci-après N° 21, établi à partir de résultats portant sur des échantillons de même nature (gypse dilué à 10 %), montre que le signal thermodifférentiel reste constant si la quantité de chaleur mesurée est elle-même constante quelles que soient les conditions expérimentales.

Tableau N° 2I

Dépouillement des diagrammes ATD établis à partir d'échantillons
de gypse dilués à 10 %

- Programme de chauffe : 600°C/h

Vitesse de déroulement du diagramme	Sensibilité préamplificateur							
	50 μV		100 μV		200 μV			
	cm^2	$\mu V.s$	cm^2	$\mu V.s$	cm^2	$\mu V.s$		
150 mm/h	20,67 (*)	9922	9,98 (*)	9581	5,22 (*)	10022		
200 mm/h	27,2 (+)	9792	-	-	6,3 (+)	9072		
300 mm/h	39,8 (+)	9552	21,40 (Δ)	10272	9,8 (+)	10372		
	40,3 (+)	9672	22,03 (Δ)	10574	10,3 (*)	10753		
	39,0 (*)	9372	22,03 (Δ)	10574				
			21,42 (Δ)	10282				
			20,89 (Δ)	10028				
			20,10 (*)	9648				

- Programme de chauffe : 300°C/h

300 mm/h	40,2 (+)	9648	18,9 (+)	9072	9,4 (+)	9020		
					9,7 (+)	9312		

(+) Déterminations établies en 1967

(Δ) Déterminations établies en 1970

(*) Déterminations établies en 1971

Un calcul d'erreur établi à partir de toutes ces données aboutit aux résultats suivants :

Aire moyenne exprimée en $\mu\text{V.s}$ $\bar{x} = 9827$

Nombre de déterminations $n = 20$

Ecart type $\sigma = 526$ Ecart moyen $\sigma_m = 117$

Pour un niveau de probabilité $P = 95 \%$, la table de Fischer donne un coefficient $\tau = 2,093$

La valeur moyenne a 95 % de chances de se trouver dans les limites $\bar{x} \pm \sigma_m \tau$ c'est-à-dire entre les deux valeurs limites 9552 $\mu\text{V.s}$ et 10072 $\mu\text{V.s}$.

L'erreur relative sur l'aire moyenne égale $\frac{100 \sigma_m \tau}{\bar{x}} = 3 \%$

Les résultats concernent des mesures pratiquées de 1967 à 1971, par plusieurs opérateurs, et selon différentes conditions de programme de chauffe, de vitesse de déroulement du diagramme et de sensibilité sur ΔT . Nous constatons la bonne reproductibilité des mesures malgré la multiplicité des causes d'erreur.

IV.3.2.3 - Conclusion à l'étude des conditions expérimentales

L'étude précédente a défini les conditions expérimentales qui doivent être réunies pour l'application de cette technique à des mesures quantitatives.

Ces conditions concernent en premier lieu l'équilibrage de l'appareil. Celui-ci doit être parfait afin que la différence de température ΔT reflète exactement l'effet thermique mesuré et non les dérives aléatoires de la ligne de base.

Cet équilibre étant réalisé, les différents paramètres constitutifs de l'appareil doivent être tenus constants. En ce qui concerne les réglages de baie de mesure, nous pouvons nous affranchir de leur fixité en évaluant les aires non plus en cm^2 mais en $\mu\text{V.s}$.

./...

IV.3.3 - Principe du calcul des éléments de la relation $Q = KS$

Le coefficient de proportionnalité K est déterminé à partir de deux grandeurs : la quantité de chaleur mise en jeu Q et la surface du pic d'analyse thermique différentielle S .

IV.3.3.1 - Détermination de la quantité de chaleur

Lorsque l'effet thermique étalon mesuré correspond à un changement d'état (transition, fusion); les chaleurs de transition L_t ou de fusion L_f sont fournies par des tables de constantes.

S'il s'agit d'une réaction chimique, dissociation ou oxydation, la chaleur de réaction devra être déterminée à partir des chaleurs de formation des éléments de la réaction. Pour plus d'exactitude, nous tiendrons compte de la variation des chaleurs de réaction avec la température. Ainsi, la chaleur de réaction à la température T est donnée par la relation :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT.$$

Les chaleurs de formation et les chaleurs spécifiques des agents et des produits de la réaction étalon nécessaires au calcul de ΔH_T sont également fournies par des tables de constantes.

Les chaleurs de réaction ou de transformation étant connues pour une température donnée T correspondant au sommet du pic ATD sont exprimées en cal/g. Connaissant la masse de substance étalon, placée dans le creuset d'analyse, on déduit la quantité de chaleur Q mise en jeu par la réaction.

IV.3.3.2 - Détermination des surfaces

Les surfaces des pics sont délimitées par le tracé de la ligne de base entre le début et la fin de la réaction. Les aires sont déterminées au moyen d'un planimètre Morin-Secrétan. Nous pratiquons 6 mesures par chaque surface selon deux positions du pôle symétriques par rapport au bras traceur.

Un calcul d'erreur, établi à partir de 6 mesures dont la valeur moyenne $\bar{x} = 10,98 \text{ cm}^2$ a conduit aux résultats suivants :

- Variance $V = 0,0177$

- Ecart type $\sigma = 0,133$

- Ecart moyen $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,054$ (n nombre de mesures)

Pour un niveau de probabilité $P = 95 \%$, le coefficient de la table de Fischer égale 2,571.

La valeur moyenne vraie a 95 % de chances de se trouver dans les limites $\bar{x} \pm \sigma_m \tau$, soit entre les deux valeurs limite $10,54 \text{ cm}^2$ et $11,12 \text{ cm}^2$

L'erreur relative sur le planimétrage est égale à $\frac{100 \sigma_m \tau}{\bar{x}}$ soit 1,3 %.

L'échantillonnage, la pesée, la reproductibilité de l'appareil introduisent également des erreurs. Afin de les évaluer, le réglage de l'analyseur thermique différentiel étant celui retenu pour l'étude des échantillons phosphatés : programme de chauffe 600°C/h , sensibilité 100 μV pour 25 cm, vitesse du papier 300 mm/h ; nous avons préparé séparément cinq échantillons de gypse dilués à 10 % dans l'élément de référence (oolithes calcinés).

Les cinq échantillons ont donné lieu à cinq essais indépendants. Les résultats montrent que pour une surface moyenne $\bar{x} = 21,98 \text{ cm}^2$ - le nombre de mesures n étant égal à 5 - l'écart type σ égale 0,95, l'écart moyen ($\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$) égale 0,29

Pour un niveau de probabilité $P = 95 \%$, le coefficient τ de la table de Fischer égale 2,776.

La valeur moyenne vraie a 95 % de chances de se trouver dans les limites $\bar{x} \pm \sigma_m \tau$, soit entre les deux valeurs limite $21,17 \text{ cm}^2$ et $22,79 \text{ cm}^2$.

L'erreur relative sur la détermination de l'aire des pics étalon est égale à :

$$\frac{100 \sigma_m \tau}{\bar{x}} = 3,7 \%$$

./...

IV.3.4 - Etalonnage des réactions endothermiques

IV.3.4.1 - Choix des substances étalon

L'étalonnage des réactions endothermiques est établi au moyen de 12 substances étalon choisies selon les critères définis précédemment et dont les températures de réaction permettent de couvrir le domaine de réactivité thermique des minerais phosphatés sédimentaires, soit 25 - 1100°C. Par ailleurs, nous avons choisi des produits étalon se rapprochant le plus possible de la gangue des minerais naturels, ou mieux appartenant à cette gangue tels la calcite CaCO_3 , la magnésite MgCO_3 , le gypse $\text{SO}_4\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$. Nous avons reconstitué de manière approchée les minerais phosphatés naturels en diluant les produits étalons réactifs dans le témoin inerte constitué d'oolithes calcinés. Dans certains cas cependant, le produit étalon étant très finement divisé, nous avons remplacé les oolithes par de l'apatite de Kola broyée au mortier jusqu'à admission totale sur un tamis de module 24 (Norme Afnor) afin d'homogénéiser la granulométrie dans les deux creusets. L'apatite s'est révélée présenter le même comportement à l'ATD que les oolithes calcinés.

Enfin, tous les types de réactions rencontrés au cours de l'échauffement des minerais phosphatés doivent être si possible représentés. Aussi, notre étalonnage comprendra des réactions de dissociation : décarbonatation de la calcite, des changements d'état : transformation allotropique du sulfate de potassium, fusion du nitrate de sodium (Tableau N° 22).

Les données thermiques ayant servi de base au calcul des quantités de chaleur mises en jeu par les produits étalons (chaleurs de formation, de transition, de fusion - chaleurs spécifiques) proviennent de sources diverses.

Les renvois à la bibliographie concernant ces données sont portés dans le tableau N° 22.

Nature du produit étalon	Nature de la réaction	Chaleur de réaction
Nitrate de potassium KNO_3	Transition $\alpha \rightarrow \beta$	$L_t = 1,22 \text{ Kcal/mole}$
Sulfate de calcium dihydraté (gypse) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dissociation (deshydratation)	$\text{SO}_4\text{Ca}, 2 \text{H}_2\text{O} - \Delta H_{298} = - 483,06 \text{ Kcal/mole}$ $\text{SO}_4\text{Ca} - \Delta H_{298} = - 342,42 \text{ Kcal/mole}$ $\text{H}_2\text{O} - \Delta H_{298} = - 57,80 \text{ Kcal/mole}$
Sulfate de lithium monohydraté $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dissociation (deshydratation)	$\text{SO}_4\text{Li}_2, \text{H}_2\text{O} - \Delta H_{298} = - 414,20 \text{ Kcal/mole}$ $\text{SO}_4\text{Li}_2 - \Delta H_{298} = - 342,82 \text{ Kcal/mole}$ $\text{H}_2\text{O} - \Delta H_{298} = - 57,80 \text{ Kcal/mole}$
Sulfate de sodium $\text{Na}_2 \text{SO}_4$	Transition	$L_t \text{ 458} = 0,7 \text{ Kcal/mole}$ $L_t \text{ 513} = 2,0 \text{ Kcal/mole}$
Nitrate de sodium $\text{Na} \cdot \text{NO}_3$	Fusion	$L_f = 3,85 \text{ Kcal/mole}$
Bichromate de potassium $\text{K}_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$	Fusion	$L_f = 8,50 \text{ Kcal/mole}$
Carbonate de zinc Zn CO_3	Dissociation (décarbonatation)	$\text{CO}_3\text{Zn} - \Delta H_{298} = - 194,2 \text{ Kcal/mole}$ $\text{ZnO} \quad \Delta H_{298} = - 83,2 \text{ Kcal/mole}$ $\text{CO}_2 \quad \Delta H_{298} = - 94,05 \text{ Kcal/mole}$
Hydroxyde de calcium Ca (OH)_2	Dissociation (deshydratation)	$\text{Ca (OH)}_2 \Delta H_{298} = - 235,8 \text{ Kcal/mole}$ $\text{CaO} \quad \Delta H_{298} = - 151,9 \text{ Kcal/mole}$ $\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_{298} = - 57,8 \text{ Kcal/mole}$
Sulfate de potassium $\text{K}_2 \text{SO}_4$	Transition	$L_t = 2,14 \text{ Kcal/mole}$
Carbonate de magnésium Mg CO_3	Dissociation (décarbonatation)	$\text{Mg CO}_3 \quad \Delta H_{298} = - 266 \text{ Kcal/mole}$ $\text{MgO} \quad \Delta H_{298} = - 143,84 \text{ Kcal/mole}$ $\text{CO}_2 \quad \Delta H_{298} = - 94,05 \text{ Kcal/mole}$
Carbonate de baryum Ba CO_3	Transition $\alpha \rightarrow \beta$	$L_t = 4,5 \text{ Kcal/mole}$
Carbonate de calcium Ca CO_3	Dissociation (décarbonatation)	$\text{CaCO}_3 \quad \Delta H_{298} = - 288,4 \text{ Kcal/mole}$ $\text{CaO} \quad \Delta H_{298} = - 151,5 \text{ Kcal/mole}$ $\text{CO}_2 \quad \Delta H_{298} = - 94,05 \text{ Kcal/mole}$
Sulfate de potassium $\text{K}_2 \text{SO}_4$	Fusion	$L_f = 8,8 \text{ Kcal/mole}$

Domaine de température	Renvoi à la bibliographie
120 - 230°C	(25) (27)
120 - 270°C	(28)
120 - 260°C	(28)
220 - 355°C	(30)
220 - 380°C	(29)
380 - 490°C	(28)
335 - 535°C	(30)
390 - 600°C	(30)
510 - 640°C	(30)
450 - 735°C	(28)
735 - 845°C	(30)
640 - 920°C	(30)
675 - 1085°C	(30)

IV.3.4.2 - Exposé des résultats expérimentaux

Pour chaque étalon, plusieurs déterminations sont effectuées selon des concentrations croissantes. Ainsi, la réponse de l'analyseur thermodifférentiel est étudiée lorsque la quantité de chaleur mise en jeu croît entre deux limites définies, d'une part par le seuil de détection de l'appareil (limite inférieure) et d'autre part suivant l'aire maximale pouvant être engendrée sur le diagramme compte tenu des réglages retenus (limite supérieure).

La rigidité de la corrélation existant entre les quantités de chaleur mises en jeu et les surfaces des pics correspondants est mise en évidence par le calcul des équations des droites de régression relatives à chacun des étalons utilisés.

En ce qui concerne la réaction de dissociation de la calcite, les résultats s'établissent comme suit : (Tableau N° 23 et Figure N° 14).

Tableau N° 23

Carbonate de calcium - CaCO_3 - Calcite

- Résultats expérimentaux -

CaCO ₃ %	Surface S cm ²	Enthalpie calories	Domaine de tempé- rature degrés C	Q/S
0,5	1,02	0,81	680° - 775°	0,80
1,0	2,30	1,61	670° - 790°	0,70
2,5	6,75	4,04	655° - 830°	0,60
5,0	13,80	8,05	665° - 870°	0,58
10,0	27,10	16,06	660° - 905°	0,59
12,5	33,67	20,03	630° - 910°	0,60
15,0	42,70	23,99	650° - 920°	0,56

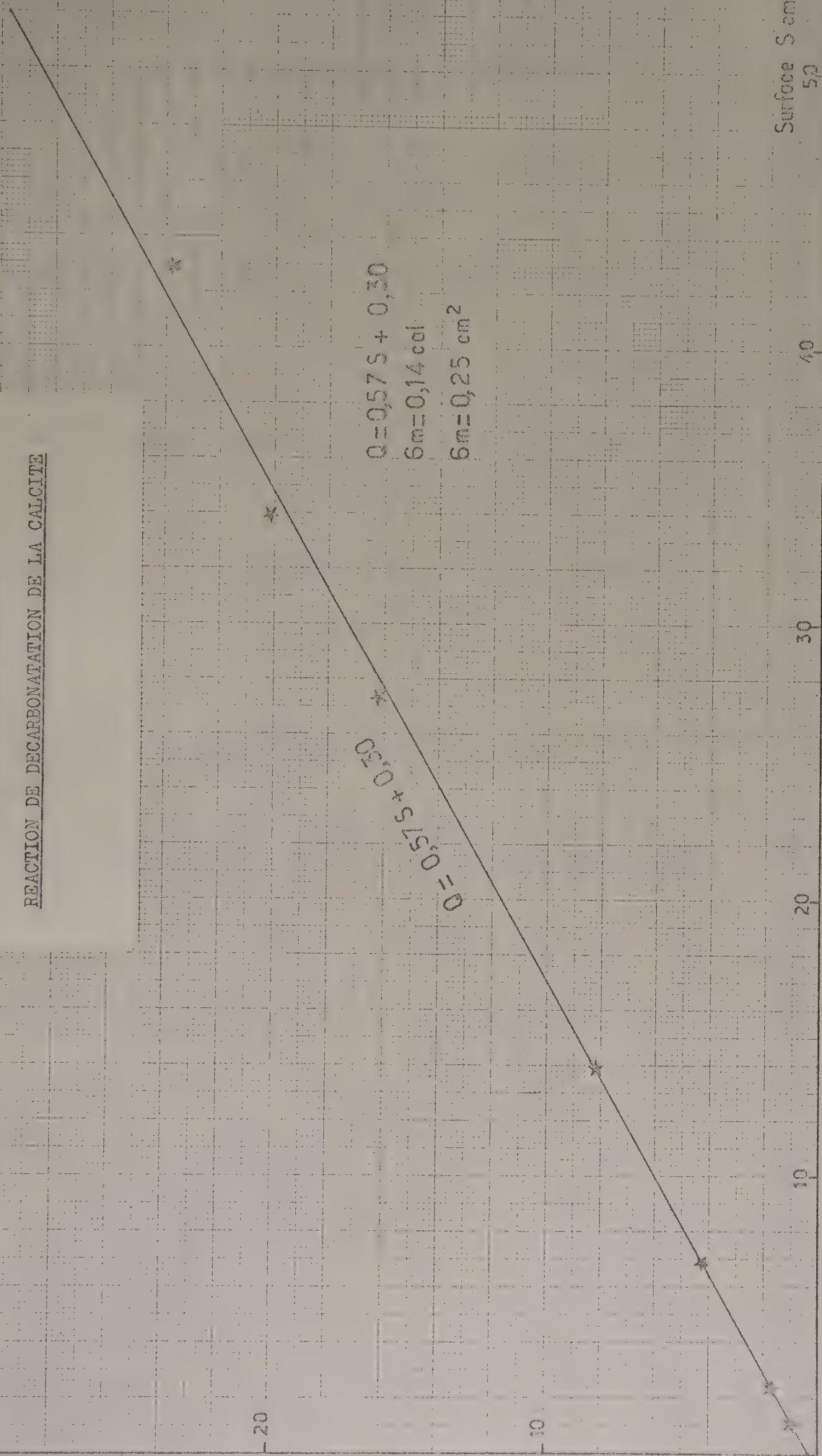
./...

Quantités de chaleur
Q calories

FIGURE n° 14

DROITE D'ETALONNAGE

REACTION DE DECARBONATATION DE LA CALCITE



Equation de la droite de régression : (Figure N°14)

$$Q = 0,57 S + 0,30$$

Ecart type $\sigma = 0,37$ cal, soit $0,65 \text{ cm}^2$

Ecart moyen $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 0,14$ cal, soit $0,25 \text{ cm}^2$

Pour un niveau de probabilité $P = 95 \%$, le coefficient τ de la table de Fischer égale 2,447

Erreur relative se rapportant à S au niveau de S moyen :

$$E.R. = \frac{100}{\bar{S}} \frac{\sigma_m \tau}{\bar{S}} = 3,3 \%$$

Erreur relative se rapportant à Q au niveau de Q moyen :

$$E.R. = \frac{100}{\bar{Q}} \frac{\sigma_m \tau}{\bar{Q}} = 3,2 \%$$

Q/S exprimé par la moyenne arithmétique des résultats expérimentaux, soit $\bar{Q}/\bar{S}$ égale $0,63 \text{ cal/cm}^2$, soit : $1317,10^{-6} \text{ cal/W.s}$

Les résultats expérimentaux se rapportant aux autres étalons ayant été traités selon le même processus ne sont pas rapportés dans leur détail. Ils aboutissent à une série d'équations de la forme

$$Q \text{ cal} = a S \text{ cm}^2 + b \quad (15)$$

reportées dans le tableau N° 24.

./...

Tableau n° 24

Substance étalon	Equation des droites de régression	Température du sommet du pic ATD pour S maxi.
KNO ₃	Q = 0,27 S - 0,02	145°C
SO ₄ Ca, 2H ₂ O	Q = 0,27 S + 0,19	190°C
SO ₄ Li ₂ , H ₂ O	Q = 0,31 S - 0,08	200°C
Na ₂ SO ₄	Q = 0,27 S + 0,12	285°C
NaNO ₃	Q = 0,24 S + 0,20	320°C
K ₂ Cr ₂ O ₇	Q = 0,29 S + 0,35	410°C
Zn CO ₃	Q = 0,28 S + 0,25	480°C
Ca (OH) ₂	Q = 0,32 S + 0,06	535°C
K ₂ SO ₄ T	Q = 0,415 S + 0,04	590°C
Mg CO ₃	Q = 0,40 S + 0,13	660°C
Ba CO ₃	Q = 0,52 S + 0,16	810°C
Ca CO ₃	Q = 0,57 S + 0,30	875°C
K ₂ SO ₄ F	Q = 0,63 S + 0,64	1060°C

IV.3.4.3 - Examen des résultats

Les calculs d'erreur effectués pour les étalonnages exposés dans le paragraphe précédent montrent la bonne corrélation existant entre les quantités de chaleur mesurées et les aires correspondantes (Tableau N° 25).

./...

Tableau N° 25

Substance étalon	Nombre de déterminations	Ecart type moyen ex- primé en cm ²	Ecart type moyen ex- primé en cal	Erreur rela- tive au ni- veau de S moyen	Erreur rela- tive au ni- veau de Q moyen
KNO ₃	6	0,04	0,01	3,7 %	3,9 %
SO ₄ Ca, 2H ₂ O	15	0,32	0,08	4 %	3,9 %
SO ₄ Li ₂ , H ₂ O	11	0,23	0,07	3,5 %	3,6 %
Na ₂ SO ₄	5	0,15	0,04	7 %	6,5 %
Na NO ₃	7	0,15	0,04	2,8 %	2,6 %
K ₂ Cr ₂ O ₇	5	0,33	0,09	13 %	11 %
Zn CO ₃	4	0,46	0,13	11,5 %	10,7 %
Ca(OH) ₂	9	0,24	0,08	2,6 %	2,6 %
K ₂ SO ₄ T	13	0,07	0,03	3,7 %	3,6 %
Mg CO ₃	8	0,19	0,08	3,3 %	3,0 %
Ba CO ₃	6	0,15	0,08	9,8 %	9,1 %
Ca CO ₃	7	0,25	0,14	3,3 %	3,2 %
K ₂ SO ₄ F	10	0,11	0,07	3,4 %	3,0 %

Les erreurs relatives évaluées au niveau de Q moyen et de S moyen sont de l'ordre de 4 % pour la plupart des étalons. Elles atteignent cependant 10 % pour trois d'entre eux représentant des cas particuliers.

- le carbonate de zinc : droite établie à partir de quatre mesures seulement en raison de la faible quantité de produit disponible
- le bichromate de potassium : droite établie au moyen de cinq déterminations, cet étalon détériorant les creusets

./...

- le carbonate de baryum : ligne de base difficile à définir au niveau de la transformation étudiée .

Les droites de régression, bien que définies avec suffisamment de précision, présentent une ordonnée à l'origine souvent non négligeable car supérieure à l'écart type moyen σ_m . Pour $S = 0$, on a $Q = b - b$ s'exprimant en calories s'écrit δQ , soit

$$Q = a S + \delta Q \quad (I6)$$

Si on exprime le coefficient de proportionnalité K en fonction de S à partir de cette équation générale, on peut écrire :

$$K = a + \frac{\delta Q}{S} \quad (I7)$$

et la fonction $K=f(S)$ est représentée par une branche d'hyperbole. Par suite, lorsque l'aire du pic ATD est grande, le coefficient de proportionnalité K tend vers une limite correspondant au coefficient angulaire de la droite de régression ; lorsque la surface mesurée est de plus en plus petite, le coefficient K tend vers l'infini.

Pour la calcite, les résultats expérimentaux s'établissent comme suit :

Aire du pic ATD	1,02	2,30	6,75	13,80	27,10	33,67	42,70
$Q/S = K$	0,80	0,70	0,60	0,58	0,59	0,60	0,56

Les valeurs de K se placent sur une courbe d'équation :

$$K = 0,57 + \frac{0,30}{S} \quad (\text{Figure N° 15})$$

Ainsi, le coefficient de proportionnalité ne peut s'exprimer par la moyenne arithmétique des résultats. Une telle expression conduirait à le surestimer et aboutirait à une mauvaise appréciation de la dispersion des mesures.

./...

Q/S Cal/cm²

FIGURE n° 15

REACTION DE DECARBONATATION DE LA CALCITE

GRAPHE DE LA COURBE $K=0,57+\frac{0,30}{S}$

0,90

0,70

0,50

0,57

Q/S Lim=0,57

10

20

30

40

Surface S cm²
50



L'ordonnée à l'origine δQ se rapporte à des erreurs systématiques constantes :

- dérives locales de la ligne de base
- perte de substance étalon lors de la préparation des échantillons
- influence du seuil de détection de l'appareil

Ces erreurs systématiques n'agissent pas sur la valeur du coefficient angulaire de la droite de régression.

Lors de l'étalonnage au moyen de magnésite, suite à l'amélioration des conditions expérimentales, la valeur de δQ primitivement égale à 0,52 cal a pu être ramenée à 0,13 cal, valeur négligeable compte tenu de la reproductibilité de la méthode $\sigma_m = 0,13$ cal. L'élimination de ces erreurs systématiques n'a apporté aucune modification à la valeur du coefficient angulaire resté égal à 0,40.

Par suite, les valeurs du coefficient de proportionnalité de l'appareil seront données par les coefficients angulaires des droites de régression. Cette expression des résultats permet de s'affranchir des erreurs systématiques constantes surtout sensibles dans le cas des faibles concentrations.

IV.3.4.4 - Construction de la courbe de référence

Les coefficients de proportionnalité établis pour différentes températures permettent la construction de la courbe de référence s'appliquant aux réactions endothermiques (Tableau N° 26).

Les valeurs sont exprimées en cal/cm^2 et en $\text{cal}/\mu\text{V.s}$ sachant que 1 cm^2 sur le diagramme représente 480 $\mu\text{V.s}$ dans les conditions expérimentales retenues.

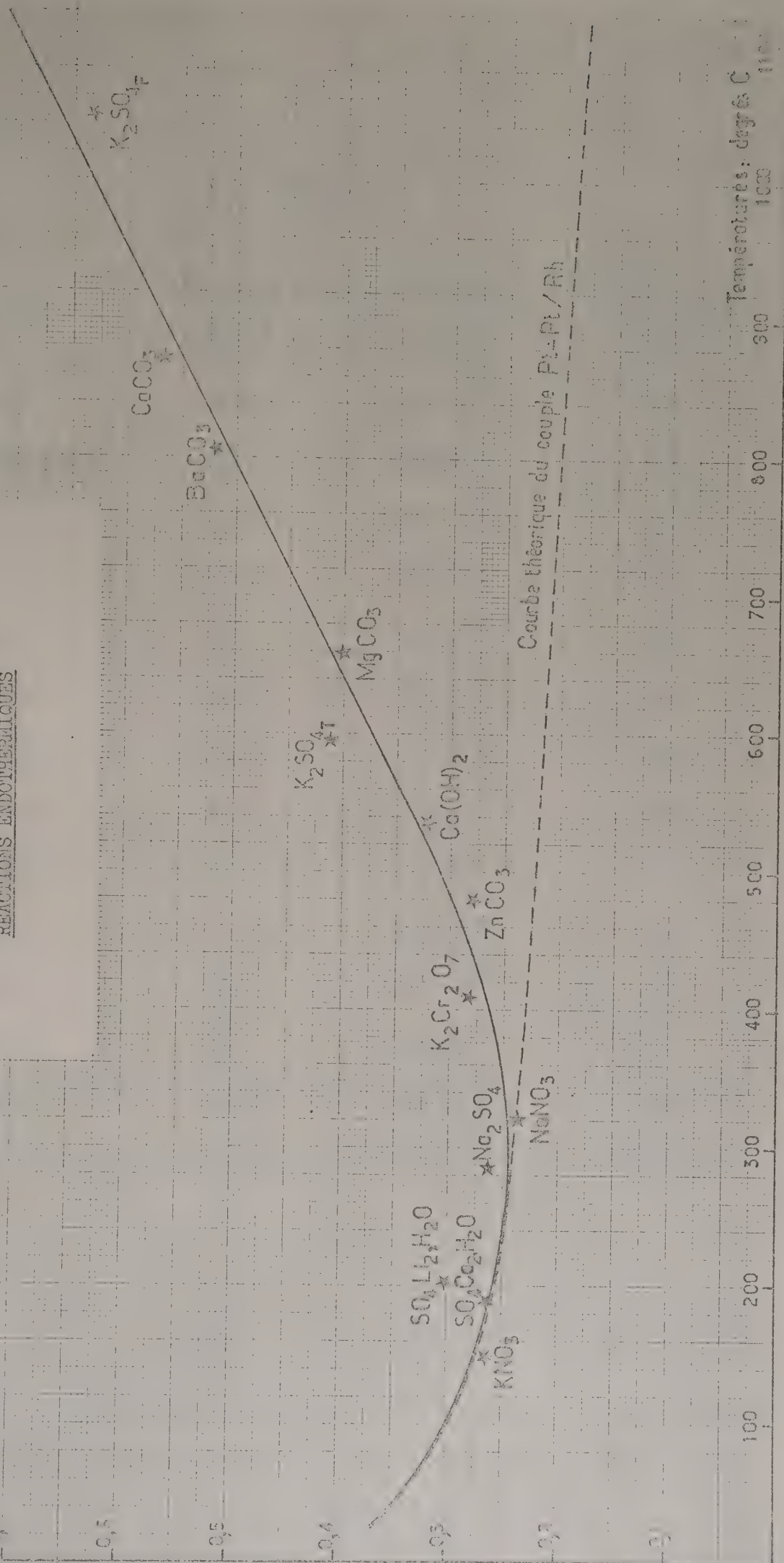
La courbe expérimentale $K = f(T)$ ainsi définie décroît d'abord entre 100°C et 300°C puis devient croissante et linéaire (Figure N° 16). Cette forme se déduit de la courbe représentative de la force électromotrice du thermocouple platine - platine 10 % rhodium en fonction de la température - et n'est pas attachée à la nature ni aux propriétés des étalons utilisés. Nous avons tracé en pointillés (Figure N° 16) la courbe d'étalonnage théorique correspondant au couple utilisé à partir du point de la courbe expérimentale de coordonnées $K = 0,26 \text{ cal/cm}^2$ et $T = 200^\circ\text{C}$. Si cette valeur de K correspondant à un ΔT donné est exprimée pour d'autres températures, le coefficient de conversion des températures en f.e.m. en thermocouple utilisé variera et par suite les aires des pics ATD. Les valeurs obtenues permettront de tracer la courbe théorique exprimant K en fonction de T (Tableau N° 27). Cette courbe se superpose à la courbe expérimentale jusqu'à 300°C. Au-delà les deux tracés divergent, le coefficient K expérimental augmentant en fonction de la température. Ceci montre que pour une quantité de chaleur donnée, la surface des pics ATD décroît quand la température augmente traduisant une baisse de sensibilité.

Δ K cal/cm²

FIGURE n° 16

COURBE DE REFERENCE

REACTIONS ENDOTHERMIQUES



Températures: degrés C

300

600

900

1200

1500

1800

2100

2400

Tableau N°26

Substance étalon	Coefficient de proportionnalité		Températures: degrés C
	cal/cm ²	cal/μV.s	
KNO ₃	0,27	554.10 ⁻⁶	145
CaSO ₄ .2H ₂ O	0,27	552.10 ⁻⁶	190
Li ₂ SO ₄ .H ₂ O	0,31	640.10 ⁻⁶	200
Na ₂ SO ₄	0,27	552.10 ⁻⁶	285
NaNO ₃	0,24	496.10 ⁻⁶	320
K ₂ Cr ₂ O ₇	0,29	596.10 ⁻⁶	410
Zn CO ₃	0,28	575.10 ⁻⁶	480
Ca(OH) ₂	0,32	669.10 ⁻⁶	535
K ₂ SO ₄ T	0,42	865.10 ⁻⁶	590
MgCO ₃	0,40	829.10 ⁻⁶	660
BaCO ₃	0,52	1081.10 ⁻⁶	810
CaCO ₃	0,57	1185.10 ⁻⁶	875
K ₂ SO ₄ F	0,63	1313.10 ⁻⁶	1060

Tableau N° 27

Coefficient K cal/deg. s	Température deg. C	Conversion μV pour 1 degré C	Coefficient K	
			cal/ μV .s	cal/cm ²
$4,295 \cdot 10^{-3}$	100	6,43	$668 \cdot 10^{-6}$	0,321
$4,295 \cdot 10^{-3}$	200	7,93	$542 \cdot 10^{-6}$	0,260
$4,295 \cdot 10^{-3}$	300	8,80	$488 \cdot 10^{-6}$	0,234
$4,295 \cdot 10^{-3}$	400	9,35	$459 \cdot 10^{-6}$	0,220
$4,295 \cdot 10^{-3}$	500	9,70	$443 \cdot 10^{-6}$	0,212
$4,295 \cdot 10^{-3}$	600	10,03	$428 \cdot 10^{-6}$	0,205
$4,295 \cdot 10^{-3}$	700	10,36	$415 \cdot 10^{-6}$	0,199
$4,295 \cdot 10^{-3}$	800	10,69	$402 \cdot 10^{-6}$	0,193
$4,295 \cdot 10^{-3}$	900	11,03	$389 \cdot 10^{-6}$	0,187
$4,295 \cdot 10^{-3}$	1000	11,38	$377 \cdot 10^{-6}$	0,181
$4,295 \cdot 10^{-3}$	1100	11,71	$367 \cdot 10^{-6}$	0,176

IV.3.4.5 - Conclusion

L'étalonnage de l'analyseur thermique différentiel au moyen de substances étalon donnant naissance à des réactions endothermiques entre 150 et 1100°C montre que les surfaces des pics ATD sont directement proportionnelles aux quantités de chaleur absorbées.

Les coefficients de proportionnalité sont exprimés par les coefficients angulaires des droites de régression, ce qui permet de s'affranchir des erreurs systématiques constantes. La courbe de référence caractéristique des réactions endothermiques est construite au moyen des points expérimentaux précédemment définis. La reproductibilité des mesures est satisfaisante. L'erreur relative est de l'ordre de 5 %.

IV.3.5 - Etalonnage des réactions exothermiques

L'étalonnage des réactions exothermiques a donné lieu à une mise au point délicate, ayant pour objet la recherche de conditions expérimentales permettant l'obtention de rendements de réactions aussi complets que possible.

Ces conditions une fois définies et les produits étalons choisis, la courbe représentative des variations du coefficient d'étalonnage pour les réactions exothermiques a pu être tracée.

IV.3.5.1 - Choix du type de réaction retenu pour l'étalonnage

Les réactions exothermiques peuvent se classer en deux groupes :

- les synthèses
- les combustions

Les synthèses qui nécessitent la présence des deux agents de la réaction dans le creuset n'occasionnent aucune variation de masse de l'échantillon. Cependant, malgré cet avantage, le contact entre les grains reste très imparfait, surtout dans le cas d'échantillons dilués dans une substance inerte. Par suite, de telles réactions risquant d'être incomplètes furent éliminées au bénéfice des combustions. Dans ce cas, le combustible - produit étalon - dilué dans l'élément de référence est placé dans le creuset d'analyse tandis que le comburant - oxygène - baigne l'échantillon assurant un contact intime entre les agents de la réaction.

Par ailleurs, lors de l'échauffement des minerais phosphatés, les principales réactions exothermiques observées sont des combustions. Les synthèses (formation de silicates de calcium) n'interviennent que très discrètement.

IV.3.5.2 - Mise au point des conditions expérimentales

La quantité de chaleur dégagée par les réactions de combustion est déterminée d'après la masse et la chaleur de combustion de l'échantillon étalon. Pour que le calcul du coefficient d'étalonnage soit juste, il importe que la quantité de chaleur effectivement dégagée et donnant naissance à un pic de surface donnée, égale la quantité de chaleur calculée d'après les constantes thermiques de l'étalon.

Ceci nous a conduits, d'une part à rechercher des étalons dont la combustion ne soit pas perturbée par d'autres réactions (fusions - sublimations) ; d'autre part à mettre en oeuvre des conditions expérimentales permettant des réactions aussi complètes que possible et des mesures reproductibles.

IV.3.5.2.1 - Choix des étalons

Les étalons retenus doivent permettre de couvrir le domaine de température dans lequel les minerais phosphatés présentent des réactions exothermiques, soit entre 160 et 1800°C.

De nombreuses substances, fort diverses, furent testées et souvent éliminées car elles ne répondaient pas aux conditions préalablement énoncées.

Les métaux : cuivre, manganèse furent rapidement écartés - vitesse d'oxydation trop lente - réactions incomplètes donnant des pics mal résolus - chaleur de réaction trop faible.

Les matières organiques présentant l'avantage d'appartenir à la gangue des minerais phosphatés furent ensuite examinées. Après une étude détaillée de leurs propriétés thermiques nous avons retenu les substances déjà utilisées lors de l'étude thermogravimétrique (chitine, cellulose, charbon actif, charbon pour spectrométrie) auxquelles nous avons ajouté le charbon animal.

La chitine et la cellulose, dont la combustion a lieu entre 200 et 500°C, permettent de reproduire le pic exothermique relatif à la combustion des matières organiques.

Le charbon animal, le charbon actif et le charbon pour spectrométrie s'oxydent à plus haute température, couvrant le domaine de température correspondant à la combustion du résidu riche en carbone.

La combustion des matières carbonées implique leur disparition totale du creuset d'analyse. Cependant, en raison des quantités de chaleur importantes mises en jeu, les masses de substance réactive sont faibles en regard du diluant - inférieures ou égales à 1 % - et les pertes restent négligeables.

IV.3.5.2.2 - Recherche des conditions optimales de ----- combustion -----

Cette recherche a porté sur trois points :

- Préparation des échantillons
- Influence de l'atmosphère du four
- Influence du programme de chauffe

IV.3.5.2.2.1 - Préparation des échantillons

La concentration toujours très faible des produits étalon (de 0,1 à 1 %) et les phénomènes de classement granulométrique se produisant au sein des échantillons rendent leur préparation très délicate.

Néanmoins, une bonne reproductibilité des mesures fut obtenue après remplacement des oolithes calcinés par l'apatite de Kola broyée jusqu'à admission totale sur un tamis de module I7 (Afnor), pastillage des échantillons à la presse puis broyage des pastilles au mortier jusqu'à admission totale sur tamis de module I4. Cette technique présente en outre l'avantage de laisser de nombreux vides intergranulaires, ce qui facilite la circulation du gaz comburant (oxygène) et des produits de la réaction (CO₂ et vapeur d'eau).

./...

IV.3.5.2.2.2 - Influence de l'atmosphère du four

- Essais dans l'air

Les essais effectués dans l'air, l'atmosphère du four étant renouvelée de manière permanente par les courants de convection, montrent un rendement incomplet des réactions. En effet, à quantité de chaleur égale les aires des pics de combustion se révèlent inférieures à celles obtenues pour les réactions endothermiques. Ainsi, à 600°C le rapport Q/S établi d'après la combustion du charbon actif avoisine 0,49 alors qu'à cette même température il égale 0,38 pour les réactions endothermiques. Par suite, afin d'améliorer les résultats, les essais ont été poursuivis en soumettant les échantillons à un balayage d'oxygène pur.

- Essais sous oxygène

L'oxygène est admis dans le four au niveau des creusets par un orifice pratiqué dans l'embase du moufle. Le balayage ascendant entraîne les gaz dégagés par la combustion.

Les essais pratiqués selon des débits d'oxygène croissants : 9 cm³/mn - 23 cm³/mn - 50 cm³/mn montrent la constance des résultats quel que soit le réglage retenu. Les valeurs obtenues au moyen d'échantillons de charbon actif illustrent cette stabilité (Tableau N° 28).

Tableau N° 28

Charbon actif %	Débit d'oxygène cm ³ /mn	Surface du pic A T D	
		cm ²	µV.s
0,75	9	51,70	24816
0,75	23	47,50	22800
0,75	23	51,00	24480
0,75	51	50,40	24192

La valeur intermédiaire, soit $23 \text{ cm}^3/\text{mn}$, fut retenue pour les déterminations ultérieures.

- Comparaison des résultats d'essais sous oxygène et dans l'air

La valeur optimale du débit d'oxygène étant fixée, une série d'essais comparatifs a permis d'apprécier l'amélioration de ces nouvelles conditions expérimentales par rapport à l'air. Le tableau N° 29 montre l'augmentation de la surface des pics lorsque la combustion a lieu dans l'oxygène. L'amélioration est plus sensible lorsque la combustion se fait à température moyenne : 550°C pour le charbon animal et 600°C pour le charbon actif. A température plus élevée - 750°C - (charbon pour spectrométrie), l'écart entre les résultats tend à s'estomper.

Tableau N°29

Aires des pics de combustion dans l'air et dans l'oxygène

Substance étalon	Dilution : Atmosphère	0,25 %	0,50 %	0,75 %	1,00 %
Charbon animal	Air	10	24	39	50
	Oxygène	13,7	32	46	58
Charbon actif	Air	16	29	46	61
	Oxygène	21	36	50	-
Charbon pour spectrométrie	Air	13	30	-	55
	Oxygène	15	30	42	59

L'amélioration des mesures, bien que notable, ne résorbe pas l'écart observé entre les résultats de l'étalonnage des réactions endothermiques et exothermiques. D'autres éléments d'explication seront apportés ultérieurement.

Sur le plan qualitatif, l'atmosphère d'oxygène améliore nettement la résolution des diagrammes. Les pics sont plus hauts et moins étalés ; les températures caractéristiques (pied et sommet des pics) sont plus reproductibles et mieux définies.

IV.3.5.2.2.3 - Influence de la vitesse d'échauffement

La combustion des échantillons étalon, selon différents programmes de chauffe, a été étudiée dans l'oxygène. Trois vitesses ont été successivement retenues : 600 - 300 et 150°C/h.

En raison de l'étalement et de la diminution de hauteur des pics consécutifs à l'abaissement du programme de chauffe ; la vitesse de déroulement du diagramme fut diminuée en conséquence afin d'obtenir des diagrammes mieux résolus. Par suite, les surfaces exprimées en cm² ne sont plus directement comparables entre elles et doivent être exprimées en $\mu\text{V.s}$ (Tableau N° 30).

Tableau N° 30

Charbon actif %	Programme de chauffe °C/h	Surface des pics ATD	
		cm ²	$\mu\text{V.s}$
0,75	150	8,2	23616
0,75	300	24,6	23616
0,75	600	50,2	24096

Ces résultats montrent la constance de la réponse de l'appareil, exprimée en $\mu\text{V.s}$ pour des vitesses d'échauffement comprises entre 150 et 600°C/h. Ces conclusions, qui recoupent celles de l'étalonnage des réactions endothermiques, montrent que l'exothermicité des produits étalon n'est pas affectée par le programme de chauffe dans les limites choisies.

IV.3.5.3 - Détermination des rendements de combustion

Les conditions optimales de combustion étant réalisées, le rapport Q/S est établi pour les étalons retenus. Cependant, l'évaluation exacte de ce rapport nécessite la connaissance du rendement des combustions étalon de façon que les calories affectées à cette combustion par

le calcul reflètent effectivement la réalité expérimentale, ainsi que nous l'avons précédemment signalé.

Ce rendement de combustion se calcule à partir :

- de la teneur en carbone des échantillons étalon
- de la quantité de carbone entrant en combustion

IV.3.5.3.1 - Teneur en carbone des échantillons étalon

Les échantillons étalon sont représentés par des matières organiques et du carbone sous différentes formes. La composition centésimale des étalons organiques :

- Chitine Eastman Kodak
- Cellulose microcristalline pour chromatographie Merck

a été exprimée dans le chapitre III consacré à l'étude des minerais par analyse thermogravimétrique.

En ce qui concerne les échantillons de carbone :

- charbon animal pur 15 % de cendres Billault
- charbon actif Merck
- charbon pour spectrographie

les teneurs en carbone ont été déterminées par analyse thermogravimétrique sous balayage d'oxygène. Elles s'établissent comme suit :

	<u>Carbone %</u>
- Charbon animal pur	80,10
- Charbon actif	90,64
- Graphite	100

IV.3.5.3.2 - Calcul des rendements de combustion

L'étalonnage des réactions exothermiques entre 200 et 500°C est établi au moyen de substances stables mais néanmoins susceptibles de distiller ou de sublimer avant ou pendant la combustion, malgré les précautions prises.

Par suite, nous avons été amenés à déterminer les rendements de combustion de ces composés. Ces rendements, déterminés par analyse thermogravimétrique sous balayage d'oxygène dans des conditions expérimentales identiques à celles retenues lors de l'étalonnage de l'analyseur thermogravimétrique - paragraphe III.2.3.3.2. Nous nous limitons ici à les rappeler en y ajoutant celui qui concerne le charbon animal utilisé pour cet étalonnage.

Les rendements de combustion ainsi évalués s'établissent comme suit :

- cellulose	92 %
- chitine	85 %
- charbon animal	96 %
- charbon actif	96,5 %
- charbon pour spectrométrie.	99,8 %

En ce qui concerne la chitine et la cellulose, les combustions sont incomplètes en raison des pertes de matières dues à la formation de fumées entraînées par le gaz de balayage. Par suite, les chaleurs de combustion sont corrigées en fonction des rendements de combustion.

Pour le charbon animal et le charbon actif, les rendements n'atteignent pas 100 % en raison de la formation d'oxyde de carbone. Cependant, étant donnée la valeur élevée de ces rendements, et la compensation due à la chaleur de formation du CO, nous admettrons que les combustions sont totales. L'erreur consécutive à cette approximation n'affecte pas de manière significative les résultats expérimentaux. En effet, après correction, suivant le rendement de combustion du charbon actif : 96,5 % ; le rapport Q/S déterminé par la combustion d'échantillons renfermant 0,75 % de carbone passe de 0,43 à 0,42.

Quant au graphite, le rendement de combustion, soit 99,8 %, doit être assimilé à 100 % compte tenu de la précision de la méthode.

IV.3.5.4 - Résultats expérimentaux

IV.3.5.4.1 - Détermination des quantités de chaleur dégagées par les étalons

Les pouvoirs calorifiques de la chitine et de la cellulose ont été déterminés par la méthode de la bombe calorimétrique. Les résultats exprimés sur matière séchée s'établissent comme suit :

- cellulose : 4077 cal/g
- chitine : 4530 cal/g

Les quantités de chaleur dégagées lors de l'étalonnage sont calculées en tenant compte des rendements de combustion des étalons dans l'oxygène. Après correction, elles sont ramenées aux valeurs suivantes :

- cellulose : 3751 cal/g
- chitine : 3861 cal/g

En ce qui concerne le carbone, la chaleur de combustion s'obtient à partir de la chaleur de formation du CO_2 selon un calcul identique à celui retenu lors de l'étalonnage des réactions endothermiques (calcite).

$$\Delta H_{298} = 7837,5 \text{ cal/g}$$

Les quantités de chaleur dégagées lors des combustions sont calculées d'après les teneurs en carbone des étalons.

IV.3.5.4.2 - Exposé des résultats expérimentaux

L'étalonnage des réactions exothermiques effectué dans l'oxygène au moyen de cinq produits étalons a donné lieu à l'établissement d'autant de droites de régression. Les équations rapportées dans le tableau N° 3I sont exprimées par des relations de la forme :

$$Q = a S + \delta Q$$

identiques à celles établies lors de l'étalonnage des réactions endothermiques.

Tableau N° 31

Nature du produit étalon	Equation de la droite de régression	Température du sommet du pic ATD
Chitine	$Q = 0,42 S - 0,07$	340°C
Cellulose	$Q = 0,43 S + 0,11$	340°C
Charbon animal	$Q = 0,42 S + 0,09$	510°C
Charbon actif	$Q = 0,44 S - 0,92$	575°C
Graphite	$Q = 0,53 S + 0,54$	715°C

Les calculs d'erreur pratiqués à partir des résultats expérimentaux ont montré la rigidité de la corrélation existant entre les quantités de chaleur dégagées et les surfaces des pics ATD correspondantes. Les valeurs des écarts types moyen $\frac{\sigma D}{\sqrt{n}}$ restent inférieures ou égales à 0,50 calories conduisant à des erreurs relatives voisines de 5 % au niveau de Q moyen (Tableau N° 32)

Tableau N° 32

Produit étalon	Nombre de déterminations	Ordonnée à l'origine de la droite de régression Q cal.	Ecart type moyen $\sigma m \frac{\sigma D}{\sqrt{n}}$	Erreur relative au niveau de Q moyen
Chitine	4	- 0,07	0,14	3 %
Cellulose	5	+ 0,11	0,29	5 %
Charbon animal	4	+ 0,09	0,45	6 %
Charbon actif	9	- 0,89	0,28	3,4 %
Graphite	7	+ 0,54	0,51	4,3 %

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

- a) La réponse de l'analyseur thermique différentiel reste linéaire dans les limites d'utilisation définies par les réglages de l'appareil
- b) L'ordonnée à l'origine δQ est négligeable devant l'écart type moyen et compatible avec les erreurs aléatoires de la méthode.

Dans ces conditions, les coefficients angulaires des équations des droites de régression correspondent aux rapports Q/S caractéristiques des étalons. Par suite, les coefficients de proportionnalité des réactions exothermiques (Tableau N°33) s'établissent comme suit :

Tableau N° 23

Etalon	K = Q/S		Température °C
	cal/cm ²	cal/μV.s	
Chitine	0,42	875.10 ⁻⁶	340
Cellulose	0,43	896.10 ⁻⁶	340
Charbon animal	0,42	875.10 ⁻⁶	510
Charbon actif	0,43	896.10 ⁻⁶	575
Graphite	0,52	1083.10 ⁻⁶	715

Ces valeurs permettent de tracer la courbe expérimentale représentative des variations du coefficient K en fonction de la température pour les réactions exothermiques. Cette courbe, sensiblement parallèle à son homologue caractéristique des réactions endothermiques, se place nettement au-dessus de cette dernière (diagramme N° 17 et 18). L'écart tend à s'atténuer entre 340 et 600°C, puis reste constant au-delà.

./...

Δ Kcal/cm²

0,8

0,7

0,5

0,3

0,1

0,0

0,1

0,2

FIGURE n° 17

COURBES DE REFERENCE REPRESENTATIVES
DES VARIATIONS DU COEFFICIENT DE PROPORTIONNALITE
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Réactions exothermiques
Réactions endothermiques

Températures degrés C

100

200

300

400

500

600

700

800

900

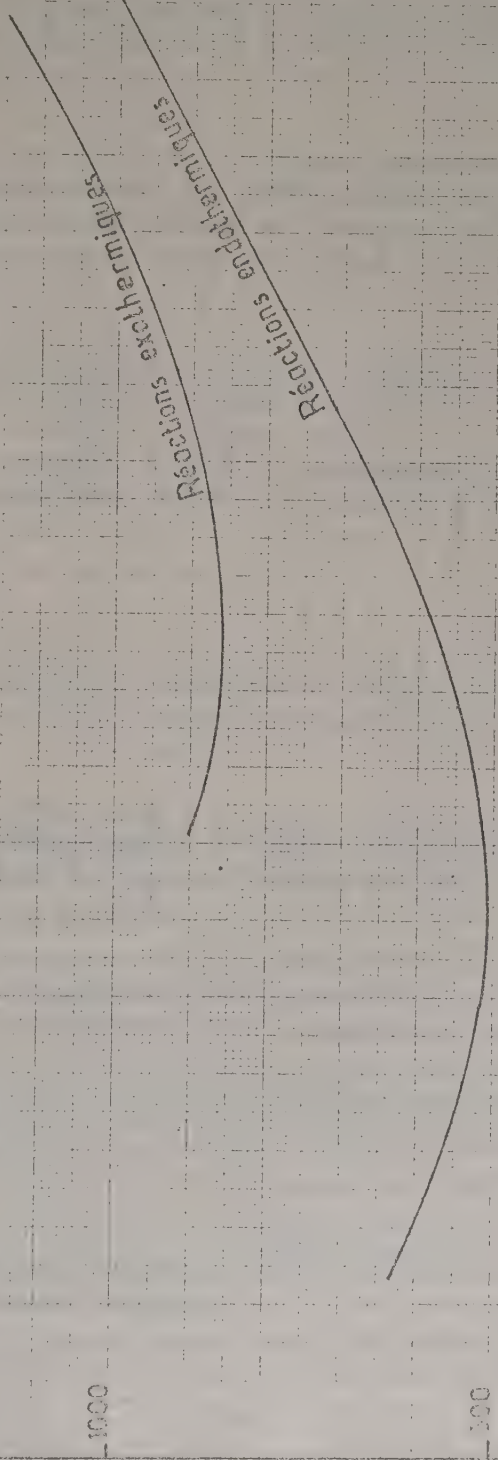
1000

1100

K.cal / μ l. $V.5 \times 10^6$

FIGURE n° 18

COURBES DE REFERENCE REPRESENTATIVES
DES VARIATIONS DU COEFFICIENT DE PROPORTIONNALITE
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



IV.3.5.4.3 - Interprétation des résultats

Cette disposition des courbes d'étalonnage montre que la réponse de l'analyseur est différente suivant que les réactions sont endothermiques ou exothermiques. A quantité de chaleur égale, les aires sont sensiblement plus importantes si elles sont engendrées par des réactions endothermiques.

La disparité de réponse du capteur n'a pu être résorbée par l'amélioration des conditions expérimentales. De plus, les rendements de combustion étant connus ne peuvent être mis en cause ; en particulier en ce qui concerne le charbon pour spectrométrie pour lequel la combustion est complète. Par suite, l'anomalie observée constitue une caractéristique inhérente à la méthode. L'explication suivante peut être avancée.

Dans le cas de réactions endothermiques, l'abaissement de température a lieu au sein de l'échantillon et l'équilibre thermique se fait au détriment de la chaleur du four sans possibilité de pertes. La réponse du détecteur est alors meilleure que lors des réactions exothermiques.

En effet, les calories dégagées sont entraînées dans le courant gazeux ascendant et cette déperdition de chaleur se traduit par un échauffement moindre de l'échantillon. De plus, la position de la soudure du thermocouple, à la base du creuset, ajoute un argument à notre explication, le flux de chaleur tendant à prendre une direction ascendante.

IV.3.5.5 - Conclusion à l'étalonnage des réactions exothermiques

L'étalonnage des réactions exothermiques a été mené au moyen d'étalons permettant la reconstitution des effets exothermiques engendrés par les minerais phosphatés.

Les conditions expérimentales retenues lors de l'étalonnage des réactions endothermiques ne convenant pas, elles ont été améliorées par une préparation mieux adaptée des échantillons et par l'admission d'un courant d'oxygène. La mesure des rendements de combustion a permis l'établissement des rapports Q/S caractérisant les quantités de chaleur effectivement dégagées.

Les résultats expérimentaux, dont la bonne reproductibilité a été démontrée, suivent les lois de la proportionnalité quelle que soit la quantité de chaleur dégagée.

Ces données ont permis la construction de la courbe représentative du coefficient d'étalonnage en fonction de la température. Cette courbe ne se confond pas à celle des réactions endothermiques, les transferts de chaleur au sein de l'échantillon n'étant pas identiques suivant qu'il absorbe ou dégage de l'énergie.

IV.3.6 - Additivité des réactions de nature différente

Les courbes d'étalonnage de l'analyseur thermique différentiel sont tracées à partir de points expérimentaux établis au moyen de produits étalon, puis dilués en proportions variables dans le produit de référence et réagissant dans des intervalles de température limités.

Réalisé dans ces conditions, l'étalonnage montre que la réponse de l'appareil est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu. Toutefois, le coefficient de proportionnalité varie, nous l'avons vu, en fonction de la température et suivant le signe des réactions. Par conséquent, les minerais phosphatés donnant lieu à des effets thermiques complexes, la validité de la méthode doit être vérifiée dans le cas où les quantités de chaleur, de même signe ou de signe opposé, mise en jeu au cours d'un même essai se superposent ou se succèdent.

Deux cas sont successivement envisagés :

- les réactions, de même signe, couvrent un intervalle de température étendu (additivité verticale)
- les réactions sont simultanées mais de signe opposé (additivité horizontale).

IV.3.6.1 - Additivité des réactions endothermiques

L'additivité des quantités de chaleur dégagées par les réactions endothermiques est vérifiée au moyen d'un échantillon constitué de 10 % de calcite et de 10 % de magnésite dilués dans un matériau inerte - oolithes calcinés.

Les résultats obtenus (Tableau N° 34) montrent que les réactions endothermiques sont additives dans l'intervalle de température pendant lequel l'échantillon réagit, soit entre 450 et 810°C.

Tableau N° 34

Nature de la réaction	Résultats d'après la courbe d'étalonnage	Résultats d'après le calcul des chaleurs de réaction
Décarbonatation Mg CO ₃	12,34 cal	12,23 cal
Décarbonatation Ca CO ₃	16,17 cal	16,06 cal
Totaux	28,51 cal	28,21 cal

La différence entre les résultats obtenus d'après la courbe d'étalonnage et par le calcul égale 0,22 cal, soit 0,8 % de la quantité de chaleur mise en jeu. Cette valeur est très faible compte tenu de la précision de la méthode.

IV.3.6.2 - Additivité des réactions exothermiques

L'additivité des réactions exothermiques est étudiée au moyen d'un échantillon constitué de 1 % de charbon animal et de 0,5 % de charbon pour spectrométrie dilués dans l'apatite de Kola.

Cet échantillon est le siège de réactions de combustion entre 220 et 840°C. Les résultats rapportés ci-après montrent l'additivité des réactions exothermiques (Tableau N° 35).

Tableau N°35

Nature de la combustion	Résultats d'après la courbe d'étalonnage	Résultats d'après le calcul des chaleurs de réaction
Combustion du charbon animal	- 22,72 cal	- 25,11 cal
Combustion du graphite	- 15,79 cal	- 15,72 cal
Totaux	- 38,51 cal	- 40,83 cal

La différence entre les deux résultats finals, soit 2,32 cal, représentant 6 % de la quantité de chaleur dégagée par les combustions, reste compatible avec les erreurs de non reproductibilité de la méthode.

IV.3.6.3 - Additivité des réactions endothermiques et exothermiques

Ces déterminations sont pratiquées sous balayage d'oxygène au moyen d'échantillons composites renfermant de la calcite et du carbone (charbon pour spectrométrie) dilués en différentes proportions dans l'apatite de Kola. Dans ces conditions, les deux réactions : dissociation endothermique et combustion exothermique ont lieu simultanément dans le même intervalle de température, soit entre 550 et 900°C.

Les résultats expérimentaux relatifs à deux échantillons renfermant 10 % de calcite et 1 % de carbone dilués dans l'apatite de Kola sont consignés dans le tableau N° 36.

Tableau N° 36

Nature de la réaction	Résultats d'après les courbes d'étalonnage		Résultats d'après le calcul des chaleurs de réaction
	Essai N° 1	Essai N° 2	
Combustion du graphite	- 30,74 cal	- 29,84 cal	- 31,43 cal
Dissociation de la calcite	+ 14,30 cal	+ 13,53 cal	+ 16,06 cal
Somme algébrique des chaleurs de réaction	- 16,44 cal	- 16,31 cal	- 15,37 cal

L'écart absolu, exprimé en calories, entre les résultats expérimentaux obtenus au moyen des courbes d'étalonnage et le calcul égale 1,07 cal (essai N° 1) et 0,94 cal (essai N° 2). L'écart absolu moyen, soit 1,00 cal reste acceptable en regard de la somme algébrique des quantités de chaleur mises en jeu par les deux réactions, soit - 15,37 cal. L'écart

relatif égale 6,5 %. Cependant, dans cet exemple nous avons pris la précaution de choisir Q exothermique deux fois plus grand que Q endothermique pour éviter un écart relatif trop élevé.

En effet, dans un deuxième exemple, les proportions des produits étalons sont choisies de telle manière que les chaleurs de réaction de signe opposé s'annulent pratiquement. La composition de l'échantillon s'établit comme suit :

- calcite 10 %
- carbone 0,5 %
- apatite 89,5 %

Tableau N° 37

- Résultats expérimentaux -

Nature de la réaction	Résultats d'après les courbes d'étalonnage	Résultats d'après le calcul des chaleurs de réaction
Combustion du carbone	- 12,99 cal	- 15,71 cal
Dissociation de la calcite	+ 12,70 cal	- 16,05 cal
Somme algébrique des chaleurs de réaction	- 0,29 cal	+ 0,34 cal

L'écart entre les résultats finals, étalonnage et calcul, égale 0,63 cal. Il est supérieur à la somme algébrique des chaleurs de réaction, soit 0,34 cal et conduit à un écart relatif dépassant 100 %. De même, la composition de l'échantillon étalon aurait pu être choisie de telle manière que la somme algébrique des chaleurs de réaction soit nulle ; dans ce cas l'écart relatif aurait été infini. Ainsi, cet exemple montre que l'accord entre les résultats expérimentaux et la valeur exacte ne peut être apprécié par un tel calcul. Par suite, nous comparerons l'écart entre la valeur exacte et la valeur mesurée à la somme arithmétique des quantités de chaleur mise en jeu, soit dans l'exemple exposé 31,76 cal.

Dans ces conditions, l'écart relatif égale 2 %. Dans le premier exemple, l'écart relatif évalué par ce même procédé égale aussi 2 % .

IV.3.6.4 - Conclusion

Les résultats expérimentaux mettent en évidence la propriété d'additivité des réactions de même signe (additivité verticale) et de signe opposé (additivité horizontale). Ainsi, la succession des réactions de même signe élargissant l'intervalle de température dans lequel l'échantillon est le siège d'effets thermiques n'introduit pas d'erreurs systématiques. Il en est de même, à température donnée, pour des réactions de signe opposé ; malgré la dualité des valeurs du coefficient d'étalonnage affectant ces deux types de réactions. Par suite, l'étude de la propriété d'additivité a pu être généralisée par la combinaison de plusieurs réactions endo et exothermiques. Ces approches successives ont conduit à la reconstitution approchée du diagramme ATD d'un minerai phosphaté.

IV.3.7 - Mesure du bilan des chaleurs de réaction d'un minerai reconstitué

IV.3.7.1 - Rappel des réactions constitutives d'un thermogramme type

Les principales réactions intervenant lors de la pyrolyse des phosphates sédimentaires peuvent être classées schématiquement en quatre groupes définis par le domaine de température au sein duquel ces réactions ont lieu.

- 1 - Entre l'ambiante et 200°C environ, vaporisation de l'eau d'adsorption et de l'eau libre.
- 2 - Entre 200 et 600°C combustion des matières organiques. Cette combustion - exothermique - est contrariée par des réactions endothermiques se rapportant à l'élimination de l'eau liée. Par suite, dans le cas de minerais pauvres en matières organiques, les réactions endothermiques de deshydratation peuvent masquer partiellement les combustions.
- 3 - Dans l'intervalle 600 - 800°C, combustion du résidu constitué de carbone élémentaire.

./...

- 4 - Entre 800 et 950°C, réactions endothermiques de décarbonatation du minerai. Ces réactions s'amorçant en réalité vers 640°C (calcite) sont masquées dans l'intervalle 640 - 800°C par la vague exothermique précédente.

IV.3.7.2 - Composition du minerai reconstitué

Afin de reproduire ces réactions, nous avons préparé des échantillons constitués d'apatite de Kola additionnée de gypse, cellulose et charbon pour spectrométrie et calcite en proportions adéquates.

Le minerai ainsi reconstitué renferme une gangue s'apparentant à celle des phosphates sédimentaires naturels.

- Le gypse d'origine naturelle (gypse en fer de lance) peut exister dans certains minerais. Sa deshydratation - 120-à 250°C - se situe dans l'intervalle de température correspondant à l'élimination de l'eau d'adsorption et de l'eau liée des phosphates naturels.
- La cellulose, élément de base du phytoplancton, peut exister dans les phosphates naturels sous des formes dégradées. Elle s'élimine par combustion entre 150 et 500°C donnant un diagramme ATD très comparable à celui des matières organiques.
- Le charbon pour spectrométrie présente un comportement thermique identique à celui du résidu carboné subsistant dans les minerais phosphatés après élimination des matières organiques.
- Le carbonate de calcium est une calcite naturelle, espèce minérale banale de la gangue des phosphates sédimentaires.

Le rapprochement du diagramme ATD de ce minerai reconstitué à celui d'un phosphate naturel carbonaté, riche en matières organiques type C montre la correspondance des réactions engendrées au cours de l'échauffement de ces deux échantillons (diagramme N° 19). Les principales réactions et leurs domaines de température sont reportés dans le tableau synoptique N° 38.

./...

FIGURE n° 19

COURBES D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

D'UN MINERAL RECONSTITUE

ET D'UN MINERAL NATUREL

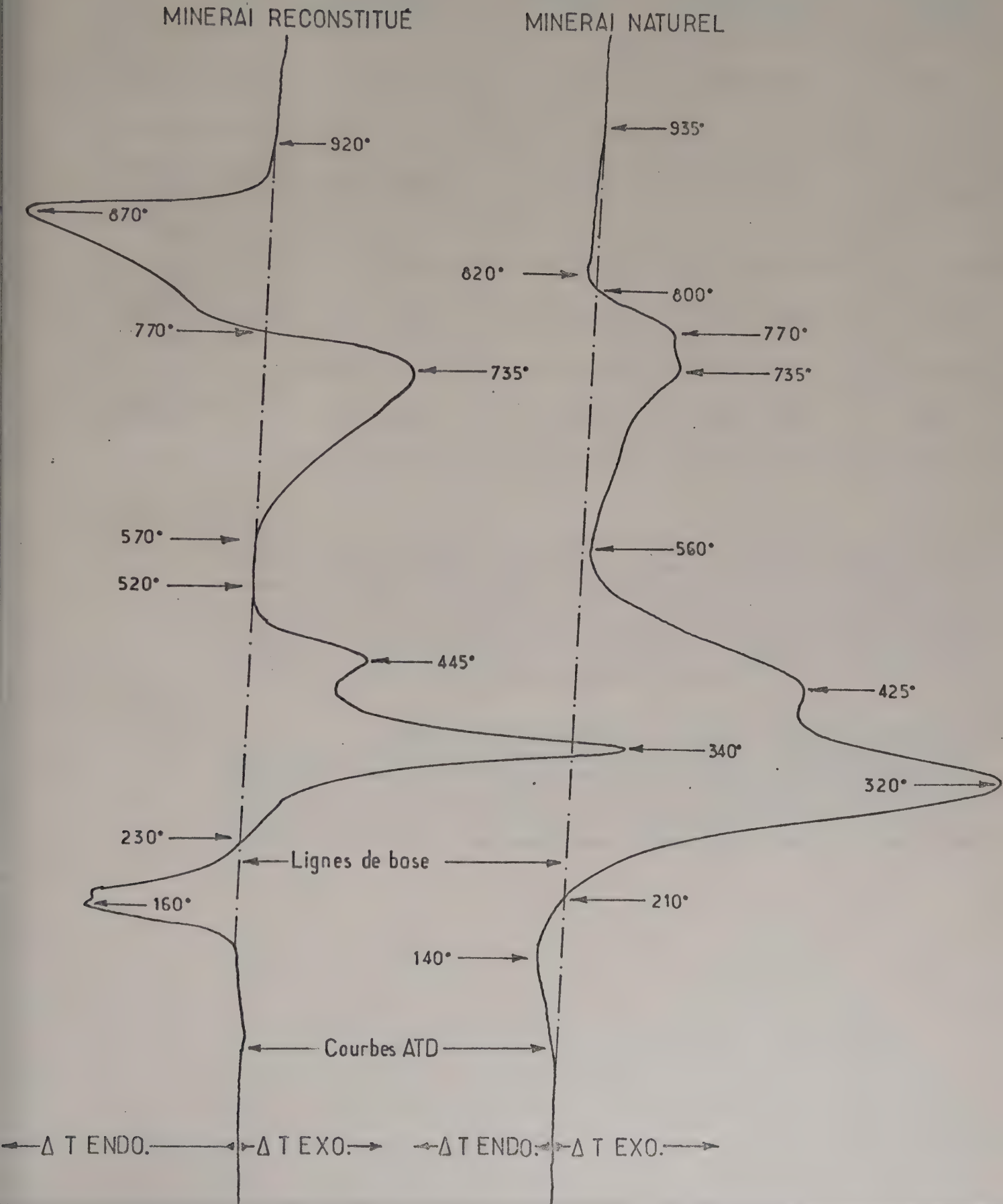


Tableau N° 38

	Minerai naturel		Minerai reconstitué	
	Intervalle de température de la réaction	Température du sommet du pic	Intervalle de température de la réaction	Température du sommet du pic
1-Deshydratation (endo)	25 - 215°	140°	100 - 230°	160°
2-Combustion des matières organiques (exo)	215 - 560°	320 - 425°	230 - 515°	340 - 460°
3-Combustion du carbone résiduel (exo)	560 - 800°	735 - 770°	550 - 790°	725°
4-Décarbonatation (endo)	800 - 930°	820°	790 - 910°	890°

Les substances utilisées dans le minerai reconstitué engendrent au cours de l'échauffement une série de réactions endothermiques et exothermiques successives ou simultanées. Ainsi, la réaction endothermique de deshydratation du gypse, entre 120 et 250°C, se superpose à la combustion de la cellulose qui débute à 180°C et se termine à 500°C. De même, la décarbonatation de la calcite et la combustion du carbone, de signes opposés, se chevauchent partiellement.

L'exploitation des données obtenues à partir du minerai reconstitué permet donc de contrôler si les réactions reproduisant les principaux éléments du thermogramme d'un phosphate naturel demeurent additives. Si cette propriété se vérifie, nous pourrions admettre que la méthode décrite est applicable à la mesure des quantités de chaleur absorbées et dégagées par les minerais naturels au cours de leur échauffement.

./...

IV.3.7.3 - Résultats expérimentaux

Les déterminations sont effectuées sur deux échantillons dont la composition reconstitue de manière approchée celle des minerais riches en matières organiques (type C) - (Tableau N° 39).

Tableau N° 39

Constituants	Echantillon N°1	Echantillon N°2
Gypse	néant	5 %
Cellulose	1 %	1 %
Graphite	0,5 %	0,5 %
Calcite	10 %	10 %
Apatite calcinée	88,5 %	83,5 %

Le bilan des chaleurs de réaction des minerais reconstitués peut être établi de deux manières différentes exprimant, d'une part la valeur exacte déterminée par la somme algébrique des quantités de chaleur mises en jeu par les constituants actifs ; d'autre part la valeur expérimentale obtenue au moyen des diagrammes d'analyse thermique différentielle en utilisant les courbes de référence établies à l'issue de l'étalonnage de l'appareil. L'écart entre les deux résultats permet d'apprécier la justesse de la méthode. Les données numériques sont rassemblées dans le tableau N° 40. Suivant la convention adoptée, les écarts relatifs se rapportent à la somme arithmétique des quantités de chaleur mises en jeu au cours de l'échauffement et non à leur somme algébrique.

./...

Tableau N° 40

Référence échantillon	N° essai	Quantité de chaleur mise en jeu cal	Bilan des chaleurs de réaction calculé cal	Bilan des chaleurs de réaction d'a- près courbe de référence cal	Ecart absolu cal (4 - 5)	Ecart rela- tif rappor- té à la quant- té de cha- leur mise en jeu %
1	2	3	4	5	6	7
N° I	a	47,08	- 14,28	- 14,84	0,56	1,19
	b	47,08	- 14,28	- 14,15	0,13	0,28
N° 2		48,75	- 10,75	- 10,69	0,06	0,12
N° 2 bis	a	49,63	- 11,65	- 12,05	0,40	0,81
	b	49,63	- 11,65	- 12,77	1,12	2,26

IV.3.7.4 - Conclusion

Le bilan des chaleurs de réaction d'un minéral reconstitué, établi par exploitation quantitative du diagramme ATD aboutit à des résultats proches de la valeur exacte calculée. Pour une quantité totale de chaleur mise en jeu voisine de 50 calories l'écart absolu entre les résultats du bilan expérimental et la valeur exacte reste inférieur ou égal à 1 calorie conduisant à un écart relatif inférieur ou égal à 2,3 %.

Les réactions étalon reproduisent aussi fidèlement que possible les effets thermiques engendrés lors de l'échauffement d'un minéral phosphaté naturel ; l'accord entre les résultats constitue un critère de justesse de la méthode dans le cadre de son application à la mesure du bilan des chaleurs de réactions des minerais phosphatés.

IV.3.8 - Mesure des chaleurs de réaction d'un phosphate naturel

Deux méthodes différentes sont retenues suivant le domaine de température dans lequel les chaleurs de réaction doivent être mesurées

- si la température finale correspond à un domaine de stabilité thermique du minéral, la courbe ATD et la ligne de base sont confondues. Nous adopterons alors une méthode directe.
- si la température finale se situe dans une zone d'activité thermique correspondant à une valeur ΔT non nulle. Nous utiliserons une méthode par différence.

IV.3.8.1 - Détermination des chaleurs de réaction par la

méthode directe

Le processus d'estimation des quantités de chaleur est le suivant :

- 1) Dépouillement du diagramme d'analyse thermique différentielle
 - tracé de la ligne de base permettant de distinguer les réactions endothermiques et exothermiques
 - découpage du diagramme suivant les réactions élémentaires qui le constituent.
- 2) Planimétrage de chacune des surfaces ainsi définies
- 3) Conversion des surfaces en calories au moyen des coefficients de proportionnalité lus sur les courbes de référence et définis par la température du sommet du pic de la réaction considérée et par la nature de cette réaction (endothermique ou exothermique)
- 4) Etablissement de la somme algébrique des quantités de chaleur, dans le cas où le domaine de température étudié comporte plusieurs réactions (mesure du bilan des chaleurs de réactions). Les réactions exothermiques étant comptées négativement et les réactions endothermiques positivement.

./...

A titre d'application, nous avons retenu un minéral riche en matières organiques dont le diagramme ATD a été établi sous balayage d'oxygène (Figure N° 20). Pour des raisons de facilité de mise en page, les conditions habituelles, à savoir :

- sensibilité sur ΔT 100 μV soit 4 $\mu V.s$
- vitesse de déroulement du diagramme 300 mm/h

ont été modifiées comme suit :

- sensibilité sur ΔT 8 $\mu V/cm$
- vitesse de déroulement du diagramme 150 mm/h

Le programme de chauffe, soit 600°C/h restant inchangé, le dépouillement du diagramme permet de délimiter les domaines de température des quatre réactions :

- R 1 - Réaction endothermique de l'ambiante à 210°C
- R 2 - Réaction exothermique de 210 à 575°C
- R 3 - Réaction exothermique de 575 à 805°C
- R 4 - Réaction endothermique de 805 à 935°C

En raison des réglages retenus, la conversion des surfaces en calories ne peut être faite que si ces surfaces sont exprimées en $\mu V.s$ et les coefficients de proportionnalité en $cal/\mu V.s$.

Les résultats expérimentaux sont rapportés ci-après (Tableau N° 4I).

Tableau N° 4I

Réaction	Aire du pic $\mu V.s$	Température du sommet du pic degrés C	Coefficient de proportionnalité $cal/\mu V.s$	Quantité de chaleur cal.
R1	+ 5760	140°	583.10^{-6}	+ 3,36
R2	- 80928	320°	896.10^{-6}	- 72,51
R3	- 12096	770°	1146.10^{-6}	- 13,86
R4	+ 2160	820°	1042.10^{-6}	+ 2,25

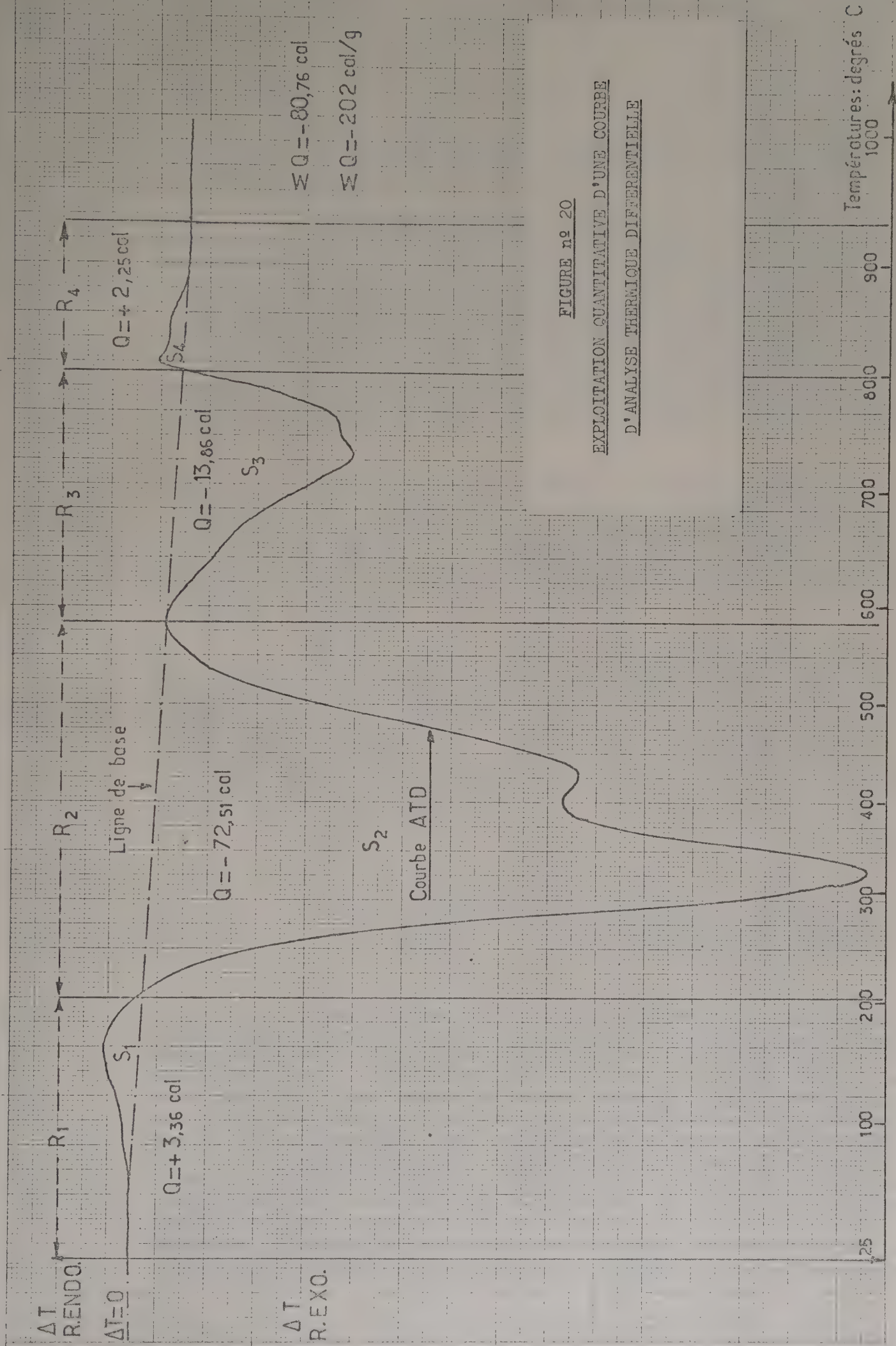


FIGURE n° 20

EXPLOITATION QUANTITATIVE D'UNE COURBE

D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Le bilan des chaleurs de réaction de ce minerai entre l'ambiante et 935°C égale - 80,76 cal pour 0,400 g, soit - 202 cal/g.

Cette exploitation des résultats donne les chaleurs de réaction correspondant à chacun des pics du diagramme ATD. Dans ces conditions les variations d'enthalpie d'un minerai sont exprimées de manière ponctuelle pour des intervalles de température donnés compris entre les points où la courbe différentielle et la ligne de base se recoupent ou se rejoignent tangentiellement. Il importe également de remarquer que les points d'intersection correspondent à des périodes d'intense activité thermique et sont dus à la succession de réactions de signe opposé. La valeur de l'enthalpie, pour ces points, correspondra à des états transitoires instables et non à des équilibres thermiques à l'inverse des points de tangence.

Pour pallier ces inconvénients, nous avons construit la courbe représentant, en continu, les variations d'enthalpie du minerai en fonction de la température. Une telle représentation des résultats est obtenue par planimétrage du diagramme ATD selon des intervalles de température réduits. Les quantités de chaleur correspondant à chaque intervalle sont ensuite cumulées et les résultats obtenus permettent l'établissement de la courbe intégrale recherchée.

La courbe d'analyse thermique différentielle et la courbe des variations d'enthalpie du minerai de phosphate naturel retenu à titre d'application sont reportées ci-après - Figure N° 21 - . La courbe cumulative met en évidence les domaines d'activité thermique et d'équilibre suivant la température et donne une vue d'ensemble du comportement thermodynamique du minerai étudié. Elle permet en outre d'estimer par simple lecture la quantité d'énergie cédée ou prise au milieu par le minerai lors de son échauffement.

IV.3.8.2 - Détermination par différence des chaleurs de réaction

tion .

L'exploitation des résultats expérimentaux (paragraphe précédent) permet la mesure du bilan des chaleurs de réaction dans des domaines de température encadrés par des périodes de stabilité thermique du minerai. Par contre, la détermination du bilan des chaleurs de réaction entre l'ambiante et une température donnée, se heurte à des difficultés lorsque cette température se situe dans une période d'intense activité thermique. En effet, les valeurs lues sur la courbe des variations d'enthalpie correspondent alors à des états transitoires. Par suite, les mesures obtenues sont largement dépendantes des conditions du traitement thermique (atmosphère, vitesse de montée en température). De plus, lors de calcinations en four de laboratoire ou en four industriel, en statique ou en dynamique, le minerai échauffé selon des programmes de montée en température variables jusqu'à une température de consigne fixée à l'avance reste

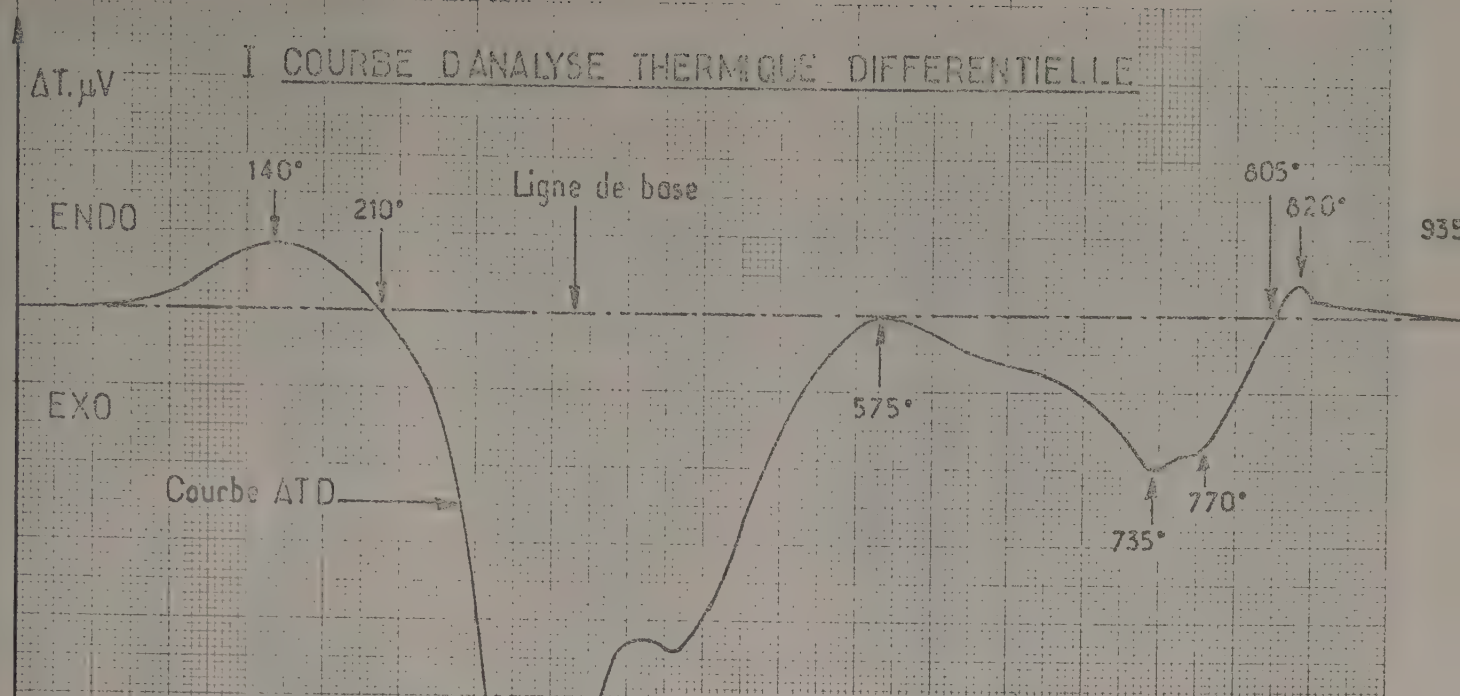
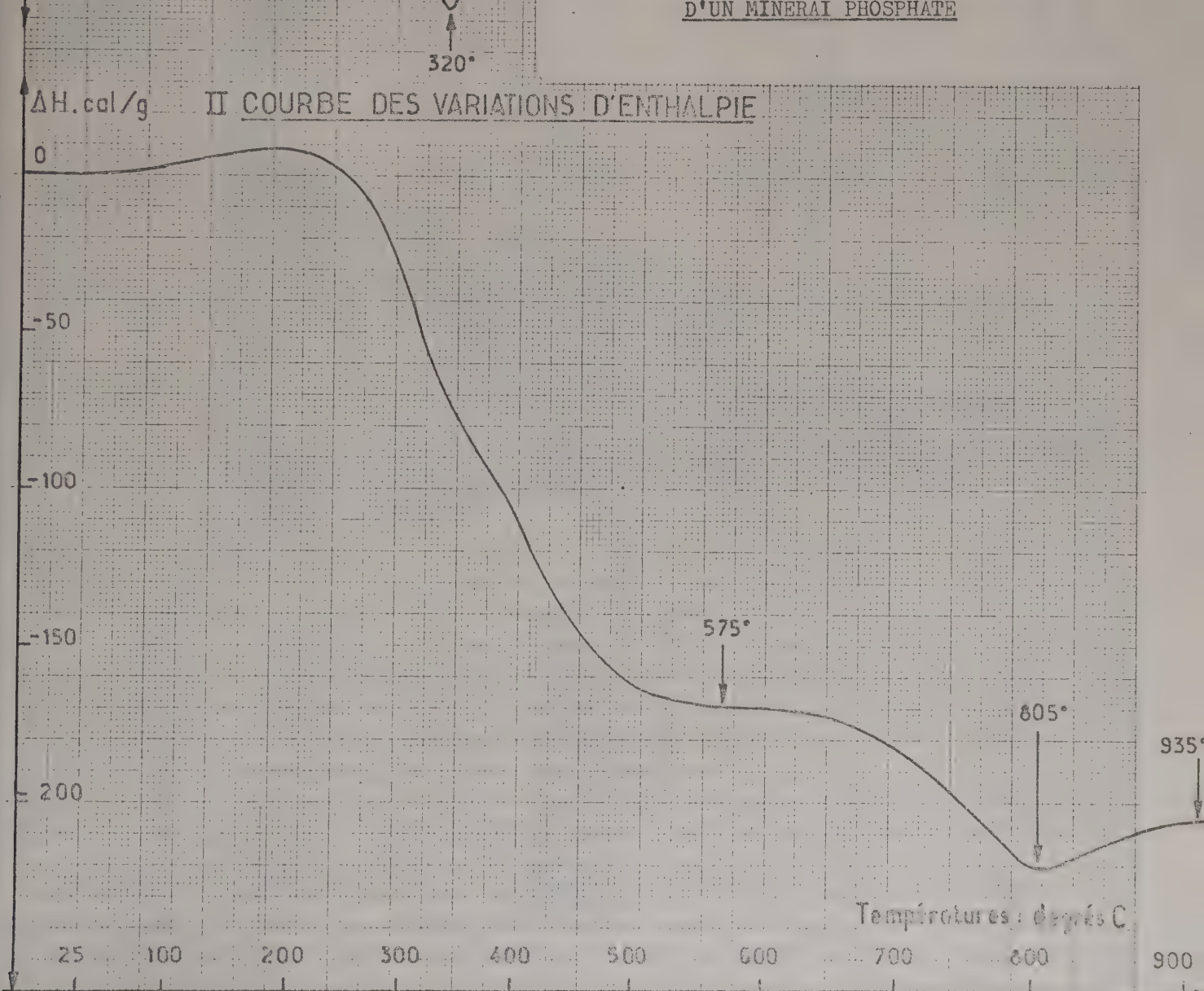


FIGURE N° 2I

COURBE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

COURBE DES VARIATIONS D'ENTHALPIE

D'UN MINERAL PHOSPHATE



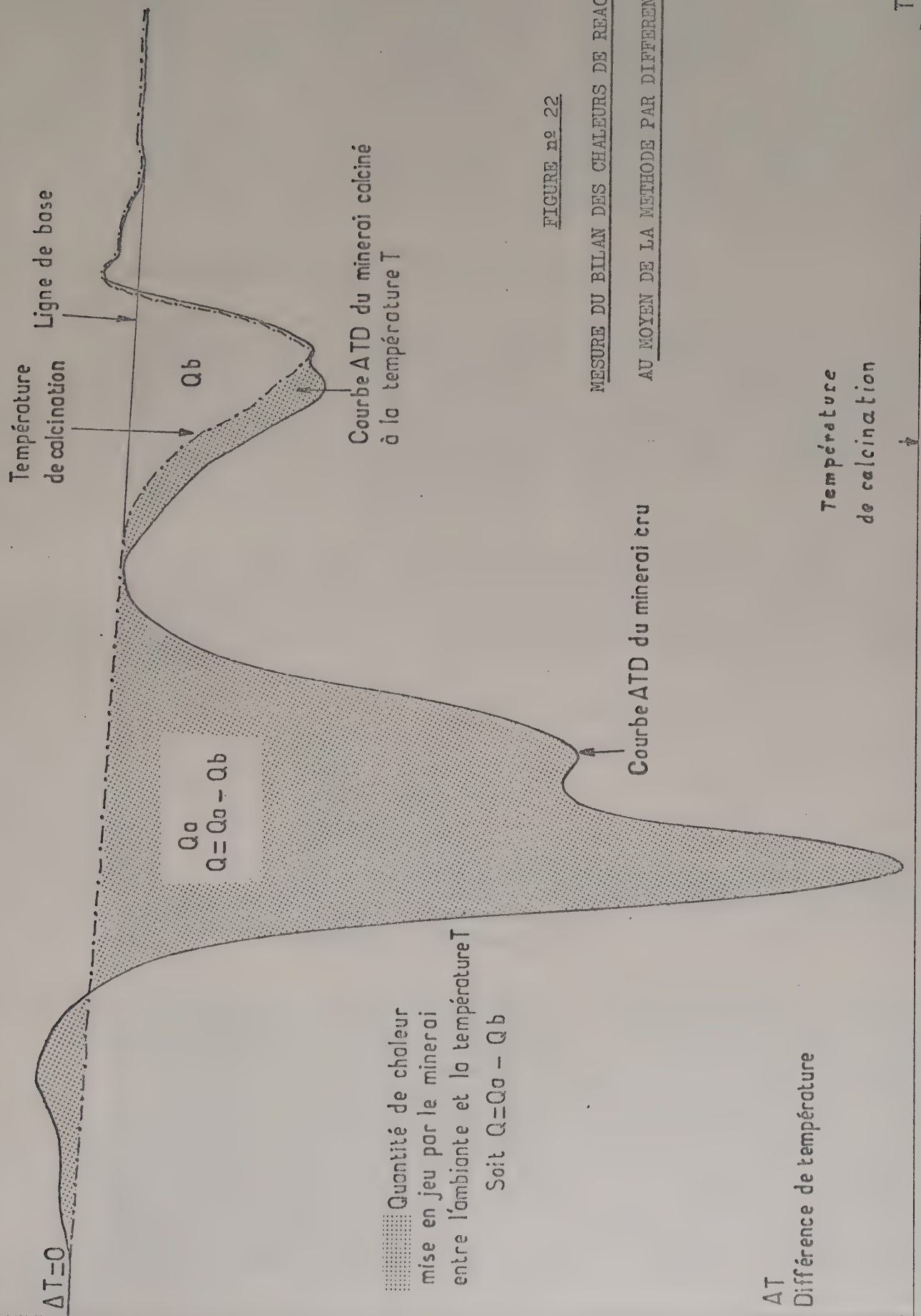


FIGURE n° 22

MESURE DU BILAN DES CHALEURS DE REACTION

AU MOYEN DE LA METHODE PAR DIFFERENCE

ensuite soumis à une calcination isotherme pendant des durées données. Dans ces conditions, les réactions en cours se poursuivent et leur avancement est fonction du temps du séjour dans le four. Le bilan des chaleurs de réaction du minerai est donc lié également à la durée du traitement thermique. Le principe de l'ATD qui suppose une programmation de température parfaitement linéaire ne permet pas la mesure des quantités de chaleur en régime isotherme. Par conséquent, pour des températures se situant en dehors des zones de stabilité thermique du minerai, le bilan des chaleurs de réaction ne pourra être déterminé au moyen de la méthode directe, par simple lecture de la courbe des variations d'enthalpie.

Ce problème a été résolu par une méthode de calcul par différence dont le principe est le suivant :

La détermination du bilan des chaleurs de réaction d'un minerai entre l'ambiante et une température T donnée est obtenu en faisant la différence entre le bilan des chaleurs de réactions du minerai cru mesuré par ATD entre l'ambiante et 1000°C, soit Q_a et le bilan du minerai calciné à la température T mesuré dans les mêmes conditions, soit Q_b . Le résultat obtenu $Q = Q_a - Q_b$ correspond à la quantité de chaleur mise en jeu par le minerai lors du traitement thermique qui lui a été appliqué entre l'ambiante et la température T (Figure N° 22).

Cette méthode nécessite un transfert de l'échantillon calciné à la température T aussi rapide que possible entre le four de calcination et le four de l'analyseur thermique différentiel. On évite ainsi toute évolution chimique de l'échantillon (hydratation, recarbonatation) donnant lieu à des réactions parasites venant fausser la détermination de Q_b .

IV.3.9 - Conclusion

L'analyse thermique différentielle des minerais phosphatés a permis d'étudier la succession, le signe et l'amplitude des différentes réactions engendrées au cours de la montée en température. Cette technique apporte des renseignements de deux ordres :

- C'est d'abord un moyen de détermination rapide utile pour le minéralogiste qui pourra à l'examen du diagramme déceler la présence des principaux éléments de la gangue et apprécier leur abondance. Ainsi, les minerais calciteux et dolomitiques sont caractérisés par la présence du ou des pics de décarbonatation. Dans le cas de minerais riches en matières organiques, un simple examen de la courbe thermodifférentielle, dont la résolution est nettement améliorée sous balayage d'oxygène, montre la prépondérance des réactions exothermiques. Les pics ATD correspondants qui traduisent la combustion des matières carbonées montrent que leur élimination s'effectue en deux stades permettant d'établir une distinction entre les matières organiques et le résidu riche en carbone élémentaire et d'apprécier leur abondance relative. Lorsque les minerais étu-

diés sont pauvres en matières organiques, les pics endothermiques repérés entre 200 et 500°C caractérisent la vaporisation de l'eau liée. Enfin, tous les minerais donnent entre l'ambiante et 200°C un pic endothermique dû à la vaporisation de l'eau adsorbée et, les cas échéant, de l'eau "d'humectation".

- C'est également un moyen d'étude du comportement calorifique des minerais phosphatés qui permet d'apprécier leur aptitude à la calcination. La disposition relative des pics individualisés renseigne sur l'enchaînement des effets endothermiques et exothermiques qui se succèdent lors du traitement thermique.

Ces données, dont l'intérêt reste limité par leur caractère descriptif, ont été complétées par l'exploitation quantitative des diagrammes ATD permettant la mesure des quantités de chaleur mises en jeu. Cette exploitation a nécessité un étalonnage préalable de l'appareil au moyen de substances donnant naissance à des réactions qui reproduisent les effets thermiques engendrés par les minerais phosphatés. A l'issue de cet étalonnage, le diagramme de référence caractéristique de l'appareil permettant la conversion des aires des pics ATD en quantité de chaleur, comporte deux courbes distinctes, l'une pour les réactions endothermiques et l'autre pour les réactions exothermiques. Cette disparité des valeurs du coefficient de proportionnalité pour une température donnée a pour conséquence pratique l'augmentation sensible des quantités de chaleur affectées aux pics engendrés par des réactions exothermiques. En outre, les résultats expérimentaux ont confirmé que les quantités de chaleur mises en jeu, simultanément ou successivement par différents étalons, étaient additives quel que soit leur signe. Cette propriété a pu ensuite être utilisée à la mesure de la variation d'enthalpie (ou bilan des chaleurs de réaction) d'un minerai reconstitué reproduisant le diagramme ATD d'un phosphate naturel. L'accord entre la valeur calculée et la valeur expérimentale - écart relatif de l'ordre de 2 % - constitue un bon critère de validité de la méthode. Suite à cet étalonnage, les nombreuses mesures effectuées permettent de conclure que les quantités de chaleur absorbées ou dégagées au cours d'un échauffement progressif sont mesurables avec une bonne précision par intégration des pics du diagramme ATD. L'erreur relative affectant les mesures est voisine de 5 %.

La mesure du bilan des chaleurs de réaction d'un minerai phosphaté entre l'ambiante et une température donnée T se fera de deux manières différentes suivant que la température finale se situe ou non dans un domaine d'inertie thermique du minerai. Dans le premier cas - courbe ATD et ligne de base confondues - la détermination sera effectuée par exploitation directe du diagramme ATD. Dans le second cas - courbe ATD et ligne de base non confondues ou sécantes - le résultat sera obtenu au moyen d'un procédé de mesure par différence tenant compte de l'instabilité thermique du minerai à la température considérée.

En résumé, l'ATD constitue une puissante méthode d'observation et de détection des phénomènes thermiques. Elle permet également l'estimation des variations d'enthalpie avec une précision satisfaisante et convient parfaitement à l'étude du comportement thermique des minerais phosphatés.

V - ETUDE DES MINERAIS CALCINES

V.1 - Composition minéralogique -----

L'étude du comportement thermique des phosphates sédimentaires par analyse thermogravimétrique puis par analyse thermodifférentielle a montré les transformations successives subies au cours de la montée en température par les quatre minerais retenus. Au terme du traitement thermique à 1000°C, les variations de composition des minerais crus s'estompent et on tend vers un type unique constitué des mêmes espèces minérales.

La matière phosphatée débarrassée des anions les plus facilement libérables, CO_2^{--} , OH^- et dans certaines conditions SO_4^{--} se réorganise pour se rapprocher d'une apatite de type plutonique (apatite de Kola). Cependant, cette évolution est lente et la décarbonatation totale est rarement réalisée.

L'eau d'adsorption, l'eau liée et les matières organiques sont totalement éliminées. Les minerais, initialement de teinte sombre (brun à brun-noirâtre) se décolorent progressivement au cours du traitement thermique par élimination des matières organiques qu'ils renferment. Cette décoloration permet un contrôle rapide de l'épuration du minerai ainsi que de la température de calcination.

En dehors de l'élimination des matières organiques et de l'eau, le but principal du traitement thermique appliqué aux minerais phosphatés est de libérer l'oxyde de calcium et parfois de magnésium qu'un post-traitement tente ensuite d'enlever aussi complètement que possible. Cependant, un effet secondaire perturbe généralement ce procédé : Si le minerai renferme de la silice libre ou de l'argile, celles-ci se combinent en partie à l'oxyde de calcium produit pour former divers silicates de calcium.

Après retour aux conditions normales, la chaux vive s'hydrate et se recarbonate partiellement dans l'atmosphère ambiante pour former de la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de la calcite dite de recarbonatation.

./...

V.2 - Contrôle du traitement par ATD et TG

Lors des calcinations en four industriel, le minerai est échauffé selon des vitesses de montée en température très différentes suivant le type de calcinateur; puis reste ensuite à la température de calcination pendant des durées variables. L'efficacité du traitement thermique sera donc plus ou moins satisfaisante.

Afin d'étudier le comportement des minerais phosphatés au cours des traitements thermiques en dynamique et rechercher les conditions optimales de calcination, nous avons utilisé un four tournant de laboratoire conçu à cet effet. Constitué d'un cylindre rotatif de 167 cm de longueur et 11 cm de diamètre intérieur, il est doté de nombreux réglages permettant une grande souplesse d'utilisation :

- le système de chauffage composé de quatre résistances électriques indépendantes permet de programmer, par un système de régulation, un gradient de température choisi à l'avance.
- l'alimentation en minerai cru s'effectue par l'intermédiaire d'une vis sans fin. Le débit peut s'établir entre 1,6 et 6,9 kg/heure.
- l'inclinaison du four par rapport à l'horizontale est réglable jusqu'à 5° maximum.
- la rotation du four est assurée par un moteur muni d'un variateur de vitesse. La vitesse de rotation peut varier entre 1,5 et 7,5 tours/minute.

L'utilisation de ce calcinateur aux multiples possibilités nous a conduits à rechercher des techniques adaptées au contrôle de la qualité des minerais calcinés.

La mesure des rendements masse après calcination est affectée par un certain nombre de phénomènes annexes : effet de dépoussiérage, reprise de masse éventuelle lors du retour à l'ambiante et ne donne aucune information sur la nature des constituants de la gangue éliminés. De même, l'analyse chimique n'apporte aucun renseignement sur les transformations minéralogiques ayant affecté le minerai au cours de la calcination.

Les analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles des produits calcinés suppléent à ces imprécisions car elles permettent l'étude de chacune des réactions résiduelles dues aux éléments de la gangue non complètement dissociés ou éliminés. Au terme du traitement thermique, le post-traitement, à sec ou en milieu humide, a pour but d'éliminer les constituants de la gangue libérés par désagrégation.

L'analyse thermique (TG et ATD) constitue également, dans ce domaine, un utile moyen de contrôle. Ainsi, au cours du post-traitement en milieu humide, l'oxyde de calcium est transformé en hydroxyde dont l'élimination sera aisément suivie par ATD ou TG.

L'étude de quelques diagrammes types d'analyse thermique établis après calcination en four tournant de laboratoire, suivie d'un post-traitement en milieu humide comportant un débouillage complété par un deschlammage, permettra d'illustrer le moyen de contrôle précédemment défini.

Par la clarté de l'exposé, nous étudierons séparément l'élimination des matières organiques, puis la décarbonatation, bien que ces deux phénomènes se superposent en partie lors du traitement thermique.

V.2.1 - Contrôle de l'élimination des matières organiques

Ces contrôles ont été effectués après calcination du minerai "C" riche en matières organiques. A partir des données des analyses thermogravimétriques et thermodifférentielles du minerai cru, les températures de calcination ont été fixées comme suit selon les buts assignés.

<u>But assigné</u>	<u>Température de calcination</u>
- élimination des matières organiques	600°C
- élimination du résidu riche en carbone	800°C

Après calcination à 600°C, les diagrammes TG et ATD (Figures N° 25 et 26 - courbe N°I) montrent la totale élimination des matières organiques. La courbe ATD (I) se confond avec la ligne de base jusqu'à 540°C, au-delà de cette température l'enregistrement présente le même profil que le minerai cru. La courbe TG (I) confirme ces observations, la seule perte observée entre l'ambiante et 600°C, soit 0,68 %, se rapporte à l'élimination de l'eau d'adsorption réversible.

Après calcination à 800°C, le diagramme ATD (Figure N°26- Courbe II) montre deux pics de faible amplitude. Le premier exothermique entre 735 et 805°C, sommet à 775°C, marque la combustion du résidu riche en carbone. Le second endothermique entre 805 et 900°C, sommet à 855°C, correspond à l'élimination du CO₂ résiduel. La présence du pic

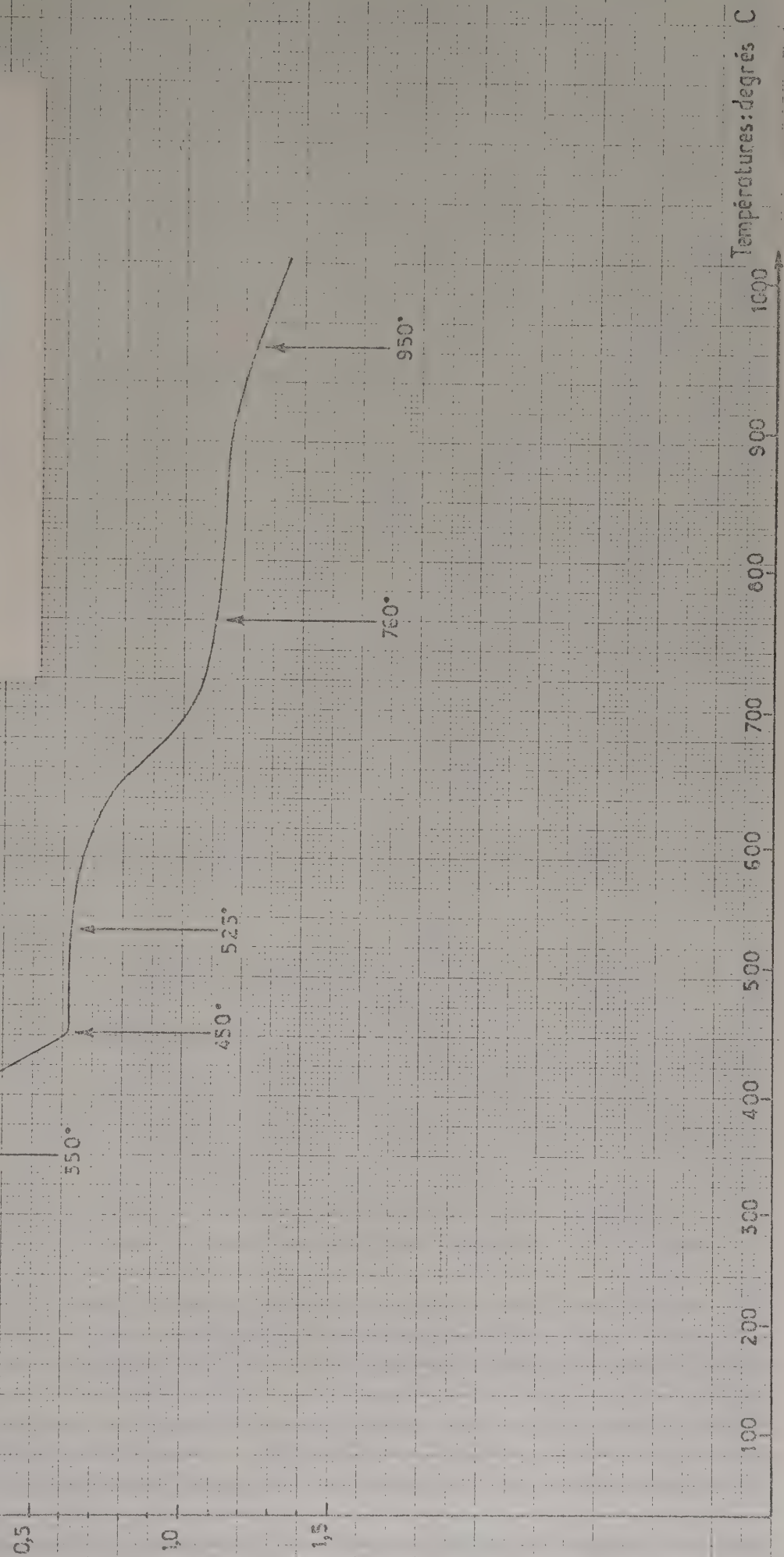
Perte de masse %

FIGURE n° 23

COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

DU MINERAL "A" CALCINE A 950°C

PUIS POST-TREUPE



Différence de température
 ΔT μV

FIGURE N° 24

COURBE D'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

DU MINÉRAI "A" CALCINÉ A 950°C

PUIS POST-TRAITE

REACTIONS ENDOTHERMIQUES

REACTIONS EXOTHERMIQUES

Températures : degrés C

-30

-20

-10

0

10

Courbe ATD

Ligne de base

480°

735°

410°

520°

640°

780°

100

200

300

400

500

600

700

800

900

A

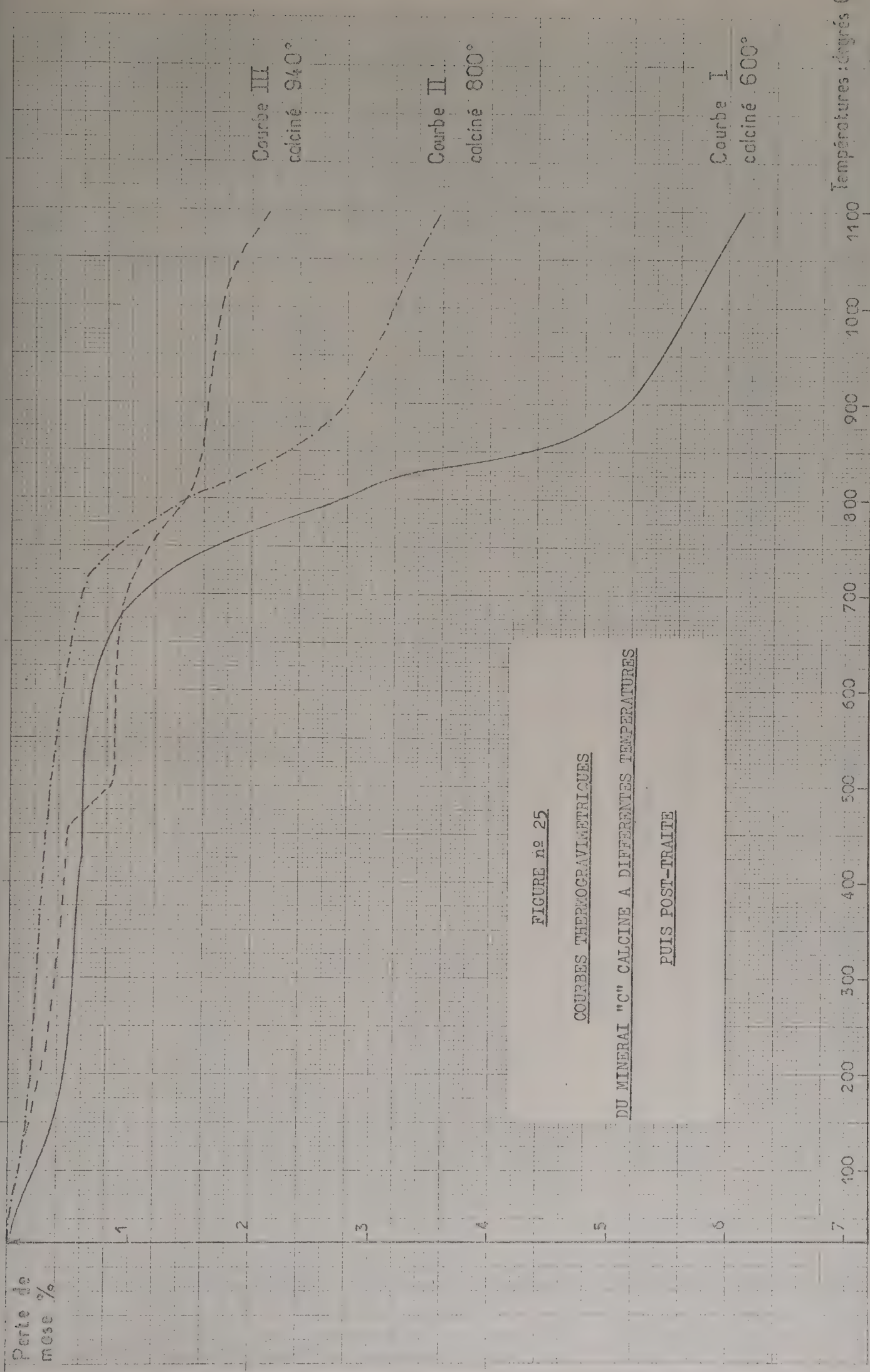


FIGURE n° 25

COURBES THERMOGRAVIMÉTRIQUES

DU MINÉRAI "C" CALCINÉ A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

PUIS POST-TRAITE

REACTIONS ENDOTHERMIQUES
REACTIONS EXOTHERMIQUES

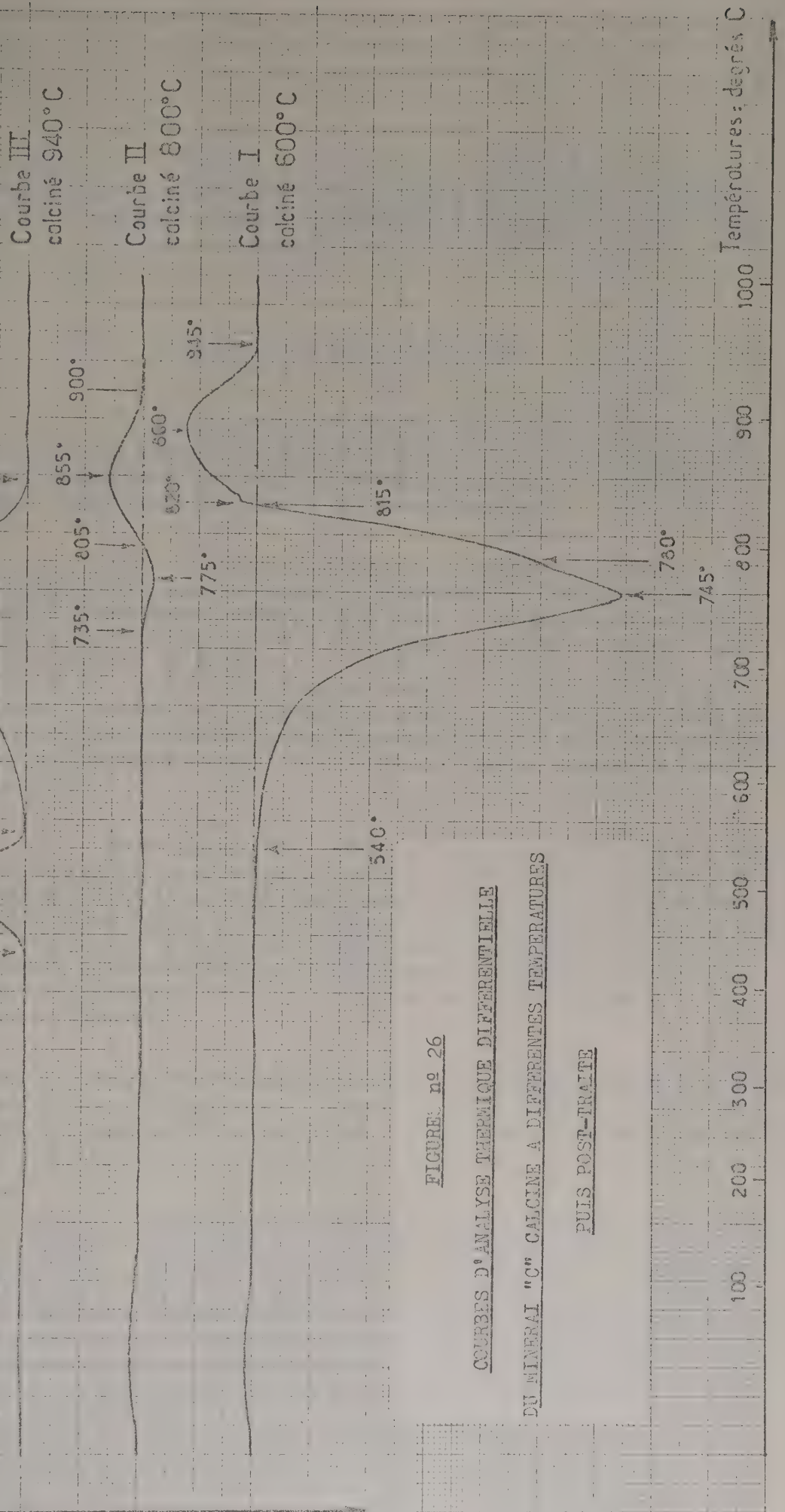


FIGURE n° 26

COURBES D'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE
DU MINERAL "C" CALCINE A DIFFERENTES TEMPERATURES
PUIS POST-TRAITE

Températures: degrés C

exothermique (735 - 805°C), dont l'amplitude réelle est masquée par la réaction de décarbonatation concomitante et de signe opposé rend compte de l'incomplète épuration du minerai (teneur en C org. $\approx$ 0,16 %).

V.2.2 - Contrôle de la décarbonatation

La décarbonatation concerne la dissociation des carbonates libres et l'élimination du CO₂ apatitique. Nous l'étudierons après calcination du minerai "A" riche en calcite et du minerai "C" également carbonaté, bien qu'en moindre proportion.

Après calcination à 800°C, le minerai C est partiellement décarbonaté comme le montre le diagramme ATD (Figure N° 26 - Courbe II). L'épaulement repéré à 820°C sur le diagramme du minerai cru (Figure N° 11) ou calciné à 600°C (Figure N° 26 - Courbe I) a disparu indiquant la dissociation totale des carbonates libres. Seul subsiste le pic endothermique évasé traduisant l'élimination du CO₂ apatitique. La perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique à partir de 700°C représente le dégagement du CO₂ de la molécule phosphatée et l'élimination du résidu riche en carbone (Figure N°25 - Courbe II).

Après calcination à 940°C, le minerai "C" (Figures N°25 et 26 - Courbe III) se comporte comme le minerai "A" calciné à 950°C (Figures N° 23 et 24). La présence du pic ATD et de la perte de masse observés entre 400 et 500°C traduisent pour ces deux minerais la présence d'hydroxyde de calcium incomplètement éliminé lors du post-traitement. La décarbonatation se marque sur les diagrammes ATD par des pics asymétriques et aigus présentant un retour rapide à la ligne de base et repérés :

- pour le minerai "A" entre 640 et 780°C - maximum à 735°C (Fig.N°24)
- pour le minerai "C" entre 550 et 845°C - maximum à 790°C (Fig.N°26 - Courbe III)

Jusqu'à 1000°C, la courbe thermodifférentielle se confond avec la ligne de base indiquant l'absence d'effets thermiques détectables. Cette disposition marque l'élimination de la majeure partie du CO₂ apatitique et à fortiori du CO₂ des carbonates libres intervenant à plus basse température comme l'a montrée l'exploitation des diagrammes ATD des minerais crus. Les pics observés traduisent la dissociation de la calcite de recarbonatation non éliminée par le post-traitement. Cette réaction se marque sur les courbes TG par la perte de masse observée

- entre 525 et 760°C - minerai "A" (Fig. N°23)
- entre 600 et 845°C - minerai "C" (Fig. N°25 - Courbe III)

V.3 - Dosage de l'oxyde de calcium libre

Le dosage de l'oxyde de calcium libre, par voie chimique, présente des difficultés inhérentes aux comportements des minerais calcinés et aux méthodes employées.

- La facilité avec laquelle la chaux vive donne naissance à de folles poussières au cours des manutentions du minerai (ensachage, échantillonnage...) se traduit par d'importantes pertes. Dans le but de limiter ces pertes, la masse de l'échantillon doit être suffisamment importante pour limiter le nombre de quartages.
- La réactivité de l'oxyde de calcium vis-à-vis de H_2O et CO_2 constitue également une source d'erreur. Le séjour du minerai dans l'atmosphère entre la sortie du four et le moment où opère l'analyse dans le cas d'une détermination par voie chimique, constitue ainsi un important facteur de fluctuation auquel nous avons dû remédier.
- Enfin l'analyse chimique ne permet pas la distinction entre l'oxyde de calcium CaO ou chaux vive et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ ou chaux éteinte. Elle donne la teneur en chaux libre totale, soit CaO et $Ca(OH)_2$ exprimée en CaO %.

La méthode de dosage de CaO libre que nous proposons ainsi que le procédé de dosage de $Ca(OH)_2$ qui sera exposé ultérieurement permettent de remédier aux difficultés rencontrées.

V.3.1 - Données théoriques

V.3.1.1 - Principe de la méthode

La méthode consiste à évaluer la teneur en oxyde de calcium présent dans un échantillon sous forme de chaux vive CaO par la mesure de l'élévation de température consécutive à la réaction d'extinction de la chaux. (31)

La quantité de chaleur échangée par un corps de masse m et de chaleur spécifique C_p , lorsqu'il passe de la température initiale T_0 à la température finale T_1 s'exprime par la relation :

$$Q = C_p - m (T_1 - T_0) \quad (18)$$

./...

Dans le cas présent, la quantité de chaleur mise en jeu est fournie par la réaction d'extinction de l'oxyde de calcium et reçue par un système que nous considérons pour l'instant idéalement isolé.

Ce système est constitué par :

- de l'eau distillée de masse m_1 et de chaleur spécifique $C_p 1$
- du minerai de phosphate calciné de masse m_2 et de chaleur spécifique $C_p 2$
- de la chaux vive CaO se transformant progressivement en chaux éteinte $Ca(OH)_2$ et responsable de l'effet thermique.

Nous assimilerons la chaux libre au phosphate, admettant ainsi que les calories dégagées échauffent de façon identique l'ensemble chaux-phosphate. Les chaleurs spécifiques de $CaO = 0,184 \text{ cal/g. deg.}$ et de $Ca(OH)_2 : 0,287 \text{ cal/g.}^{\circ} \text{ deg.}$, soit $0,235 \text{ cal/g.}^{\circ} \text{ deg.}$ en moyenne se rapprochant de celle du phosphate calciné peu différente de $0,20 \text{ cal/g.}^{\circ} \text{ deg.}$ à $25^{\circ}C$.

Dans ces conditions, la relation (I8) s'écrit alors :

$$Q = (C_p 1 \cdot m_1 + C_p 2 \cdot m_2) (T_1 - T_0) \quad (I9)$$

La variation d'enthalpie de la réaction :



et la masse d'oxyde de calcium m_3 réagissant étant connues, l'expression (I9) devient :

$$\Delta H \cdot m_3 = (C_{p1} \cdot m_1 + C_{p2} \cdot m_2) (T_1 - T_0) \quad (20)$$

ou ΔH est la variation d'enthalpie de la réaction.

Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$T_1 - T_0 = K \cdot m_3 \quad (2I)$$

qui montre que l'élévation de température est proportionnelle à la quantité d'oxyde de calcium réagissant.

V.3.1.2 - Détermination de la variation d'enthalpie de

 la réaction d'extinction de la chaux

La variation d'enthalpie d'un système ne subissant pas de changement d'état ou d'ordre dans un domaine de température considéré, soit entre 298 et T°K, s'exprime par la relation :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298^\circ}^{T^\circ} \Delta C_p - dT \quad (22)$$

La réaction d'extinction se développant à température ambiante, l'intervalle de température 298 - T°K ne dépasse pas quelques degrés. Dans ces conditions, on peut admettre que ΔH reste constant ; on le calcule aisément à partir des chaleurs de formation des différents composés entrant en réaction et dont les valeurs sont fournies par des tables de constantes. Parmi les différentes sources dont nous disposons, nous avons retenu la valeur donnée par le National Bureau of Standard - circulaire 500 (28).

Ca(OH)₂ : $\Delta H_{298} = - 235,80$ Kcal/mole

CaO : $\Delta H_{298} = - 151,9$ Kcal/mole

H₂O liq : $\Delta H_{298} = - 68,32$ Kcal/mole

La variation d'enthalpie de la réaction, ΔH_{298} égale - 15,58 Kcal/mole, soit - 278,21 cal/gramme de CaO entrant en réaction.

V.3.2 - Mesure de l'élévation de température consécutive à l'ex-

 tinction de la chaux

La relation (21) fournit la possibilité de doser l'oxyde de calcium libre par la mesure d'une grandeur facile à déterminer : la température. Dans ce but, nous avons recherché le procédé de mesure le plus pratique et le mieux adapté à notre problème. Nous avons le choix entre les méthodes directes et les méthodes différentielles.

Les méthodes directes utilisent la mesure de la température avant et après la réaction au moyen d'un thermomètre de précision.

Cependant, ces méthodes ne permettent pas de détecter certaines erreurs dues par exemple :

- à la variation de température par suite du mouillage de l'échantillon
- aux pertes de chaleur dues à l'agitation de la pulpe.

Aussi, nous avons opté pour une méthode fondée sur le principe du calorimètre différentiel. On évalue l'effet thermique à étudier par la mesure de la différence de température entre un échantillon de référence inerte et l'échantillon à étudier.

V.3.2.1 - Description de l'appareil (Figure N°27)

L'appareil est constitué de deux parties symétriques aussi identiques que possible et comprenant chacune :

- un vase Dewar de 1500 cm³ de capacité placé dans un logement de bois
- un agitateur constitué d'une hélice entraînée par un axe vertical, le tout en acier inoxydable et mû par un moteur électrique muni d'un variateur de vitesse.

Dans chaque vase plongent les soudures de deux thermocouples Chromel/Alumel thermocoax gainés d'acier inoxydable et ainsi parfaitement à l'abri de l'humidité. Dans la partie gainée, les thermocouples sont tenus à l'abri des perturbations ambiantes par des tubes plastique les protégeant jusqu'à 2 cm des soudures.

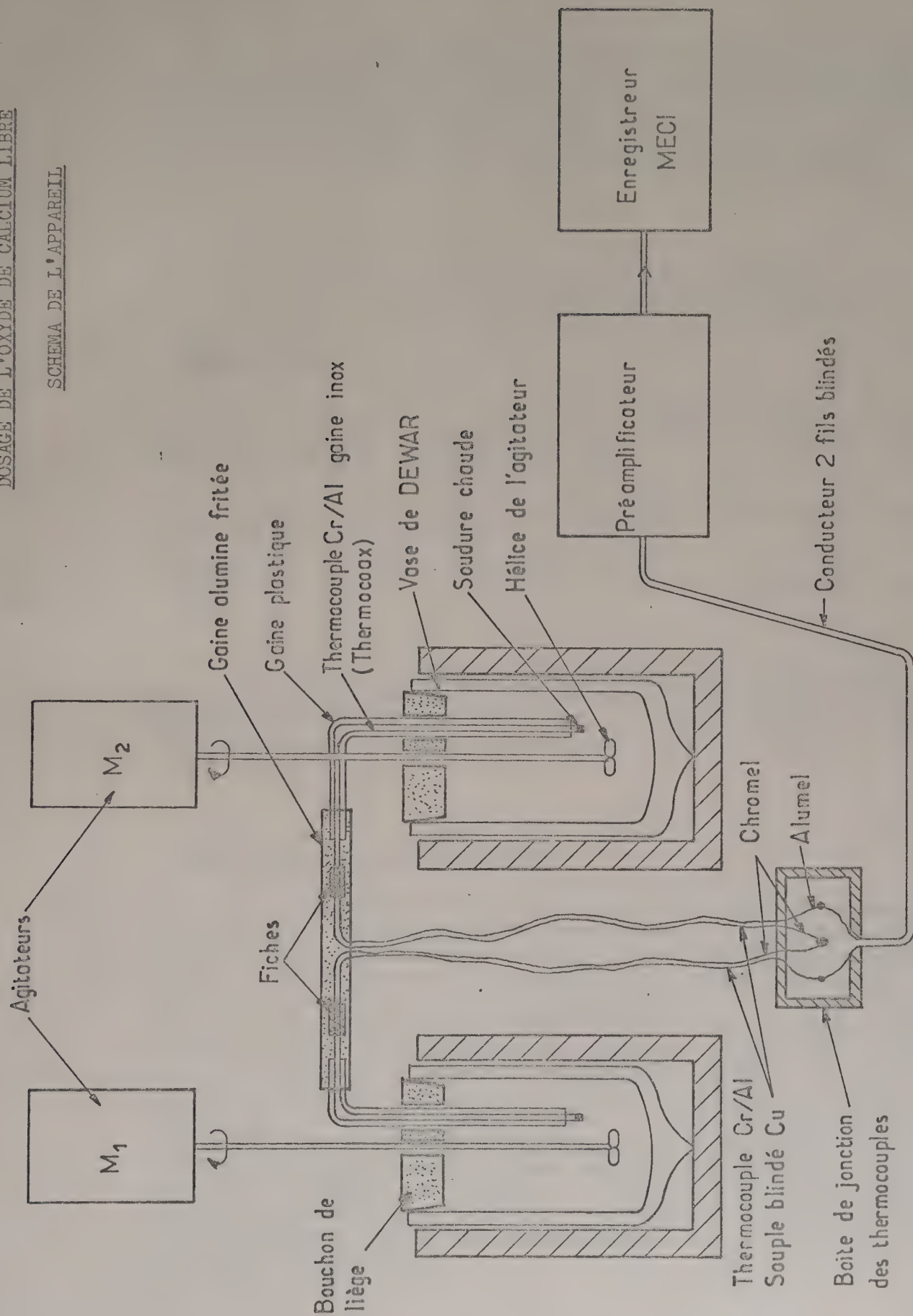
Les deux vases de Dewar sont munis de bouchons de liège appariés et percés de trous laissant le passage à la tige d'agitation et au thermocouple.

A la sortie des vases de Dewar, les thermocouples sont relayés par des conducteurs souples, Chromel/Alumel recouverts d'un blindage de cuivre étamé et isolés par des revêtements plastique. Au niveau des connexions thermocouple gainé inox - thermocouple souple blindé, les microfiches de raccordement sont abritées dans un tube d'alumine frittée garni d'une matière isolante et d'une substance desséchante. Ces thermocouples sont montés en opposition. La jonction des deux extrémités de conducteur Chromel se fait dans une enceinte soigneusement calorifugée ou aboutissent également les extrémités Alumel des deux couples, reliées au dispositif d'enregistrement.

FIGURE N° 27

DOSAGE DE L'OXYDE DE CALCIUM LIBRE

SCHEMA DE L'APPAREIL



Le système d'enregistrement est constitué d'un préamplificateur de tension continue et d'un potentiomètre enregistreur. La gamme de sensibilité est ainsi très large : de 1 mV/cm à 2 μ V/cm. Sur la plus forte sensibilité (2 μ V/cm), un déplacement de l'aiguille de 1 cm représente une variation de température égale à 0,05°C.

V.3.2.2 - Mise en place et réglages préliminaires

Mise en place :

Les deux vases de Dewar sont remplis par 1000 cm³ d'eau distillée prélevée du même récipient, par conséquent à température égale, à laquelle on ajoute conjointement :

- dans le vase de référence : 500 g de minerai calciné inerte totalement dépourvu de chaux libre.
- dans le vase échantillon: 500 g du minerai calciné à étudier, non broyé.

Cette concentration de la pulpe a été retenue après plusieurs essais selon des proportions variées. La quantité d'échantillon doit être suffisamment importante pour que l'effet thermique donne naissance à un signal nettement supérieur aux erreurs de mesures.

Equilibrage de la ligne de base :

Ce réglage s'effectue au cours d'une opération préalable en versant dans les deux vases de Dewar remplis d'eau, 500 g du minerai calciné de référence. L'effet thermique dû au mouillage des échantillons s'annule et on obtient sur l'enregistrement un tracé correspondant à la ligne de base. Cet équilibrage est très important car il conditionne les mesures et nécessite un comportement thermique aussi identique que possible dans les deux vases de Dewar. La vitesse de rotation des agitateurs constitue un important facteur de réglage de l'appareil, une légère différence d'agitation entre les deux vases entraînant d'importantes dérives. Par ailleurs, l'équilibre thermique est d'autant plus difficile à réaliser que la vitesse de rotation est plus grande ; cependant, celle-ci doit rester suffisante pour maintenir le minerai en suspension. La vitesse de rotation des agitateurs assurant une bonne homogénéisation sans que les fluctuations de la ligne de base puissent entâcher les résultats d'erreurs a été déterminée après plusieurs essais ; elle est égale à 800 tours/minute.

V.3.3 - Etalonnage de l'appareil

La méthode décrite permet d'exploiter la relation linéaire existant entre la quantité d'oxyde de calcium libre présent dans un minéral phosphaté et l'augmentation de température liée à son extinction dans l'eau.

L'appareil réalisé permet la mesure précise de cette élévation de température. Par suite, le coefficient K de la relation (21) étant connu, il est possible d'évaluer, de manière idéale, la teneur en chaux libre d'un échantillon. Dans la pratique, cette évaluation est faussée par les pertes de chaleur impossible à éviter malgré les précautions prises et introduisant d'importantes erreurs systématiques.

Aussi, avons-nous opté pour une méthode d'analyse indirecte fondée sur la détermination des teneurs en oxyde de calcium libre, par comparaison avec une droite d'étalonnage construite expérimentalement à partir d'échantillons reconstitués. Cette droite représente les teneurs en CaO libre en fonction des élévations de température correspondantes.

La droite théorique établie à partir de la relation (20) permet d'apprécier l'écart existant avec la droite expérimentale et par suite d'évaluer les pertes qui doivent rester faibles par rapport à la grandeur à mesurer.

V.3.3.1 - Etablissement de la droite théorique

La droite théorique exprimant l'élévation de température en fonction de la quantité d'oxyde de calcium libre entrant en réaction a été établie à partir de la relation (20) rappelée ci-dessous :

$$\Delta H \cdot m_3 = (Cp_1 \cdot m_1 + Cp_2 \cdot m_2) (T_1 - T_0) \quad (20)$$

Cette expression peut s'écrire également :

$$T_1 - T_0 = m_3 \frac{\Delta H}{(Cp_1 \cdot m_1) + (Cp_2 \cdot m_2)} \quad (23)$$

./...

Après remplacement des paramètres de l'équation (23) par leur valeur numérique :

$$\begin{aligned}
 - \Delta H &= 278,21 \text{ cal/g} \\
 - C_{p1} &= 1 \text{ cal/g. deg} \\
 - m_1 &= 1000 \text{ g} \\
 - m_2 &= 500 \text{ g} \\
 - C_{p2} &= 0,20 \text{ cal/g deg} \quad (32)
 \end{aligned}$$

nous pouvons écrire :

$$T_1 - T_0 = 0,253 m_3 \quad (24)$$

Finalement, l'équation de la droite exprimant la relation entre les quantités d'oxyde de calcium pour cent et les élévations de température correspondantes s'écrit :

$$T_1 - T_0 = 1,265 \cdot \text{CaO \%} \quad (25)$$

V.3.3.2 - Etablissement de la droite expérimentale

La droite expérimentale représente les élévations de température mesurées en fonction des quantités d'oxyde de calcium entrant en réaction.

Les conditions expérimentales particulières à cette série d'essais sont fixées comme suit :

- vase de Dewar de référence : 1000 g d'eau distillée et 500 g de minéral calciné inerte
- vase de Dewar d'analyse : 1000 g d'eau distillée et 500 g de minéral calciné additionné de chaux vive

Les proportions de chaux vive, soigneusement calcinée, puis refroidie dans un dessiccateur avant chaque essai varient de 0,5 à 8,0 %.

L'enregistrement décrit l'augmentation de température de l'échantillon analysé en fonction du temps. Nous avons ainsi pu fixer la durée de chaque essai à une heure, la température étant stable au bout de ce temps de séjour de l'échantillon dans l'eau (Figure N° 28). Les résultats rassemblés dans le tableau N° 40 ont permis l'établissement de la droite d'étalonnage (Figure N° 29).

Tableau N° 40

CaO %	Masse de l'échantillon g	Masse d'eau distillée g	Elévation de température degrés C
0,25	500	1000	0,50
0,50	"	"	0,80
0,50	"	"	0,83
0,50	"	"	0,67
0,99	"	"	1,14
0,99	"	"	1,99
1,96	"	"	2,94
2,00	"	"	2,24
2,91	"	"	3,43
4,00	"	"	4,54
6,00	"	"	6,39
6,00	"	"	7,27
6,00	"	"	7,12
6,00	"	"	6,98
8,00	"	"	8,83
8,00	"	"	9,13
8,00	"	"	9,27

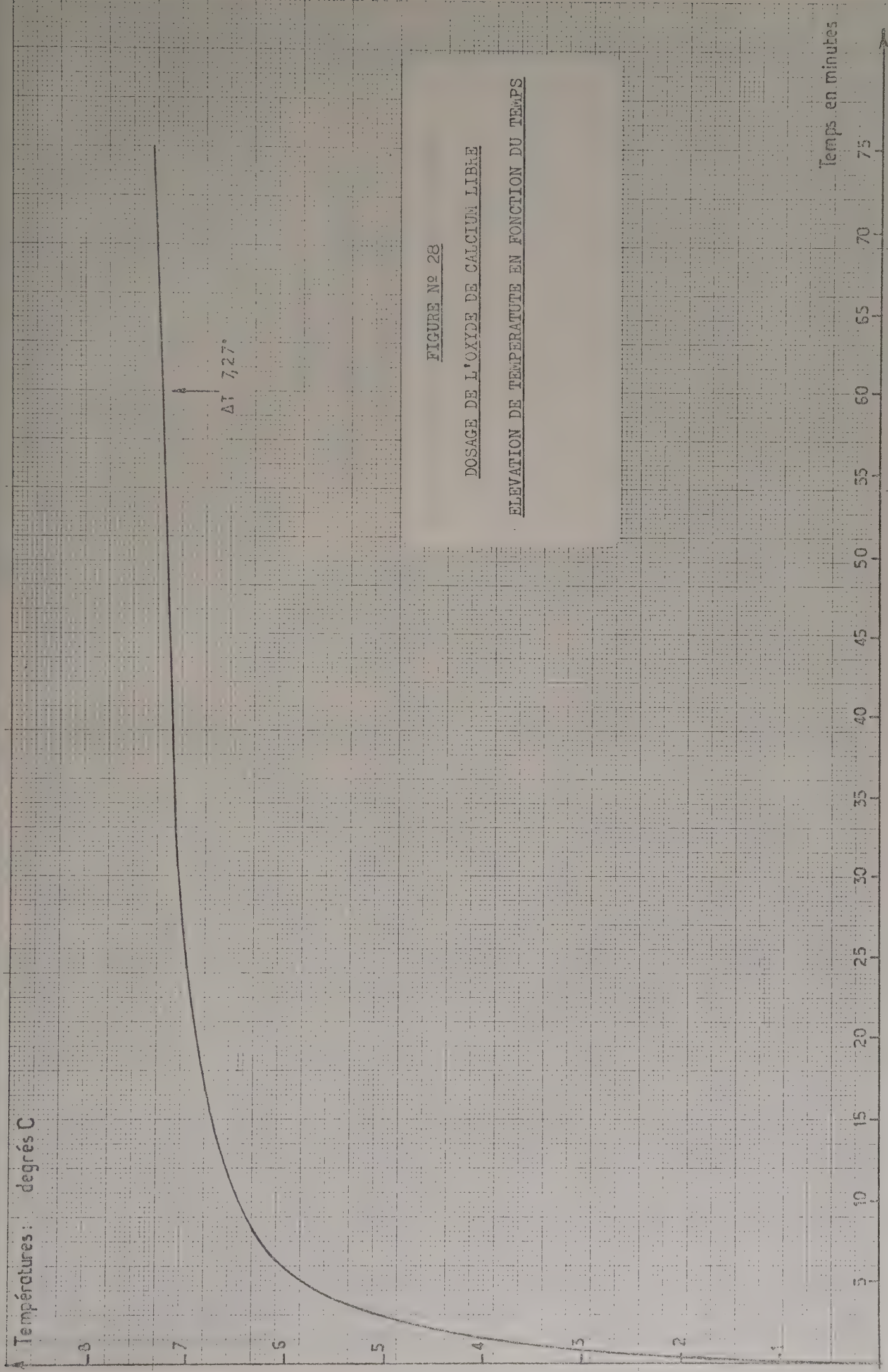


FIGURE N° 28

DOSAGE DE L'OXYDE DE CALCIUM LIBRE

ELEVATION DE TEMPERATURE EN FONCTION DU TEMPS

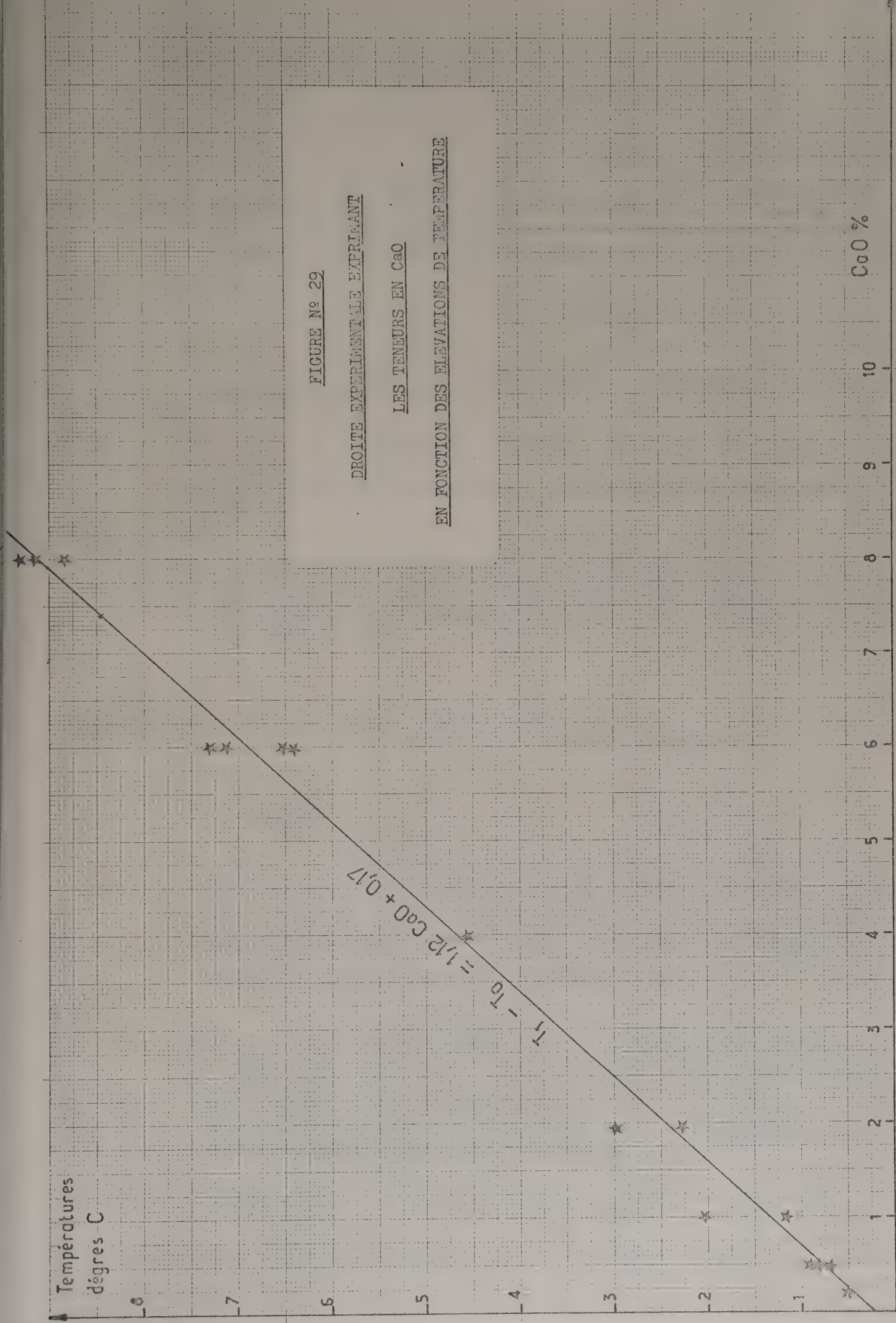


FIGURE N° 29

DROITE EXPERIMENTALE EXPERIMENTANT

LES TENEURS EN CaO

EN FONCTION DES ELEVATIONS DE TEMPERATURE

Les grandeurs $\text{CaO } \%$ et $T_1 - T_0$ étant liées rigidement, leur liaison peut être exprimée par l'équation de la droite de régression. Les résultats rassemblés dans le tableau N° 40 permettent le calcul de cette équation qui s'écrit :

$$T_1 - T_0 = 1,12 \text{ CaO} + 0,17$$

L'écart type d'estimation σ_D caractérisant la précision d'un résultat isolé égale $0,20^\circ\text{C}$.

L'erreur type d'estimation $\sigma_m = \frac{\sigma_D}{\sqrt{n}}$ (n représente le nombre de mesures) caractérisant la précision de la méthode égale $0,05^\circ\text{C}$.

Nous observons une valeur non négligeable de l'ordonnée à l'origine (elle est supérieure à l'erreur type) imputable à une légère dérive de l'appareil, impossible à corriger lors des mesures. Cette dérive est due à une différence d'isolation thermique entre les deux vases de Dewar.

V.3.3.3 - Interprétation des résultats

- Fidélité :

Le calcul d'erreur, établi d'après les résultats expérimentaux montre que la corrélation entre les quantités d'oxyde de calcium réagissant et les augmentations de température est satisfaisante ; les valeurs de l'écart type et de l'écart moyen en témoignent. L'écart type caractérisant la précision relative au dosage de l'oxyde de calcium égale $0,18 \%$ pour une mesure isolée. L'écart moyen concernant la reproductibilité de la méthode égale $0,04 \%$ CaO .

Ces résultats montrent qu'à des quantités de chaux vive CaO données, soumises à l'extinction, correspondent des augmentations de température cohérentes. Cette constatation nous permet d'avancer qu'inversement, à des augmentations de température données, correspondent des quantités d'oxyde de calcium données. Le dosage de l'oxyde de calcium libre dans un minerai phosphaté s'avère ainsi possible en se servant de la droite expérimentale comme abaque.

./...

- Justesse :

Cette méthode exige le respect rigoureux des conditions de travail retenues, afin que les erreurs systématiques attachées à l'analyse de l'échantillon soient identiques à celles de l'étalonnage. Ces erreurs systématiques sont appréciées par la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux que nous rappelons :

$$\text{théorique} : T_1 - T_0 = 1,265 \text{ CaO } \%$$

$$\text{expérimental} : T_1 - T_0 = 1,12 \text{ CaO } \% + 0,17$$

Pour une élévation de température de 8°C, correspondant à l'extinction d'environ 7 % de CaO vive dans les conditions d'essais retenues, l'écart sur le titre en CaO déterminé à l'aide de ces deux équations égale 0,67 %, soit une erreur relative systématique de l'ordre de 10 %. La différence entre les résultats théoriques et expérimentaux, bien que sensible, ne nuit pas au bien fondé de la méthode. Cette différence s'explique essentiellement par les pertes de chaleur, l'appareil employé n'étant pas parfaitement isolé thermiquement (pertes de chaleur par la tige de l'agitateur, dans l'air, par les parois du vase....).

Enfin, une cause d'erreur systématique plus difficile à déceler réside dans la différence de comportement susceptible d'exister entre un échantillon synthétique composé du phosphate calciné et d'oxyde de calcium pulvérulent pur d'une part, et un échantillon de phosphate naturel calciné d'autre part. Dans ce dernier, l'oxyde de calcium libre peut, se trouvant à l'abri de l'eau, au sein d'agglomérats silicatés ou d'éléments phosphatés (endogangue), ne pas participer à la réaction d'extinction. Cette cause d'erreur sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant (chapitre V.4).

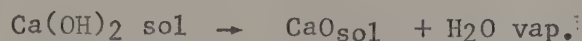
- Seuil de détection :

Les capteurs choisis et le montage utilisé, thermocouples montés en opposition, permettent d'obtenir une déviation du script de 1 cm pour une variation de température de 0,05°C en utilisant la sensibilité la plus forte. Le calcul indique que, dans les conditions expérimentales retenues, 0,200 g : soit 0,04 % de CaO suffisent pour obtenir un tel signal .

Sur cette même sensibilité, un échantillon reconstitué de 500 g renfermant 0,05 % d'oxyde de calcium, engendre un signal visible sur l'enregistrement (0,6 cm). Ainsi, l'écart type s'appliquant à une mesure isolée, soit $\pm 0,18$ % de CaO, demeure supérieur au seuil de détection. Par suite, la présence d'oxyde de calcium libre est décelable au-delà de 0,05 %, mais ce composé ne saurait être dosé avec précision dans cet ordre de grandeur.

V.4 - Dosage de l'hydroxyde de calcium

Le dosage de l'hydroxyde de calcium s'effectue de manière simple par thermogravimétrie en utilisant la réaction de dissociation de Ca(OH)_2 .



Cette réaction, qui s'amorce vers 400°C , se traduit sur le thermogramme par une perte de masse rapide et bien définie, traduisant la libération de l'eau combinée à l'oxyde de calcium (Figure N° 30). La mesure précise de la quantité d'eau ainsi dégagée permet la détermination de la teneur en oxyde de calcium combiné sous forme de Ca(OH)_2 .

Les erreurs proviennent essentiellement de l'échantillonnage qui doit être représentatif. A cet effet, les déterminations sont effectuées sur des échantillons de 15 grammes. Un calcul d'erreur établi à partir de 5 mesures pratiquées sur un lot de minerai calciné puis éteint a donné les résultats suivants :

Tableau N°4I

N° essai	H ₂ O TG mg	Ca(OH) ₂ mg	Masse échan- tillon mg	Ca(OH) ₂ %
1	175	720	11371	6,33
2	170	700	11185	6,26
3	171	704	11183	6,30
4	172	708	11220	6,31
5	172	708	11176	6,33

Teneur moyenne en hydroxyde de calcium : 6,31 %

Ecart type $\sigma = \pm 0,03 \%$

Ecart moyen $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \pm 0,013 \%$ (n nombre de mesures)

L'erreur relative sur le titre en Ca(OH)_2 égale $\pm 0,6 \%$.

Perte de
masse

FIGURE N° 30

COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE

REPRESENTANT LA PERTE DE MASSE

CORRESPONDANT A LA DISSOCIATION DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Températures : degrés C

100

200

300

400

500

600

V.5 - Application des méthodes décrites à quelques déterminations

Dans ce chapitre consacré à quelques applications des méthodes décrites, nous montrerons à l'aide d'exemples dans quelle mesure l'échantillonnage et le degré de libération mécanique de la chaux influent sur son dosage. D'autre part, les déterminations complémentaires de CaO et Ca(OH)_2 permettront de suivre l'évolution de la chaux libre dans un minerai calciné. Une vérification de la justesse de la méthode d'analyse de la chaux vive sera exposée. Enfin, le cas des minerais dolomitiques sera évoqué.

V.5.1 - Influence de l'échantillonnage sur le dosage de CaO

Nous avons choisi pour ces essais un lot de minerai calciné en four tournant. Ce minerai fut préparé au laboratoire en lots de 500 g environ, très soigneusement échantillonnés, puis calcinés une seconde fois en four à moufle à 950°C pendant 30 minutes afin de s'affranchir des phénomènes d'hydratation et de recarbonatation. Les échantillons furent ensuite réajustés à 500 g.

Tableau N° 42

N° de l'essai	Durée d'extinction heures	Elévation de température degrés C	CaO % d'après la droite d'étalonnage
1	1 h 30'	10,05	8,82
2	"	9,93	8,71
3	"	10,20	8,96
4	"	10,08	8,85
5	"	10,08	8,85

Un calcul d'erreur établi à partir de ces cinq résultats montre que l'écart type σ caractérisant un résultat isolé égale $\pm 0,09\%$ CaO , tandis que l'écart moyen σ_m caractérisant le résultat moyen égale $\pm 0,04\%$ CaO .

L'erreur relative sur le titre en CaO égale $\pm 1,25$ % pour un niveau de probabilité de 95 %.

A partir d'un autre lot du même minerai, calciné dans les mêmes conditions, nous avons également pratiqué une série de cinq dosages sans prendre de précautions lors de l'échantillonnage (Tableau N°43).

Tableau N° 43

N° de l'essai	Durée d'extinction heures	Elévation de température degrés C	CaO % d'après la droite d'étalonnage
1	1 h 30'	7,84	6,84
2	"	6,98	6,08
3	"	7,27	6,34
4	"	10,15	8,93
5	"	9,27	8,13

Le calcul d'erreur établi à partir de ces mesures aboutit aux résultats ci-après :

- écart type $\sigma = \pm 1,22$ % CaO
- écart moyen $\sigma_m = \pm 0,55$ % CaO
- erreur relative sur le titre en CaO % ± 21 %

(niveau de probabilité : 95 %)

Le rapprochement de ces deux séries d'essais montre l'extrême importance de l'échantillonnage des lots de minerais calcinés. L'erreur relative, 16 fois plus importante dans le cas d'un échantillonnage défectueux (perte de CaO), montre dans quelle mesure celui-ci influe sur les résultats.

./...

V.5.2 - Influence de la libération de la chaux vive

L'examen des diagrammes montre que les durées d'extinction totale de l'oxyde de calcium sont plus longues pour un phosphate naturel calciné que pour un minerai reconstitué. La juxtaposition des deux courbes établies avec un minerai calciné normal et un échantillon reconstitué présentant des teneurs en CaO libre semblables illustre cette observation (Figure N° 31).

La durée d'extinction de la chaux passe de 30 minutes pour l'échantillon reconstitué à 2 heures pour l'échantillon de phosphate naturel calciné. Diverses explications peuvent être avancées pour justifier cette différence de comportement :

- la présence de silicates enrobant la chaux du minerai calciné naturel et retardant son hydratation,
- l'existence de chaux vive sous forme d'endogangue ou d'agglomérats non délités et par conséquent plus longue à réagir,
- la granulométrie de la chaux vive.

Le minerai retenu pour les essais, calciné en four tournant, fut préparé en lots de 500 g calcinés une seconde fois en four à moufle pendant 30' à 950°C. Le dosage de l'oxyde de calcium libre, pratiqué selon le procédé décrit donne les résultats suivants :

Tableau N° 44

N° de l'essai	Durée d'extinction en heures	Elévation de température degrés C	CaO % d'après la droite d'étalonnage
1	2 h	3,96	3,40
2	"	4,02	3,40
3	"	3,96	3,40

./...

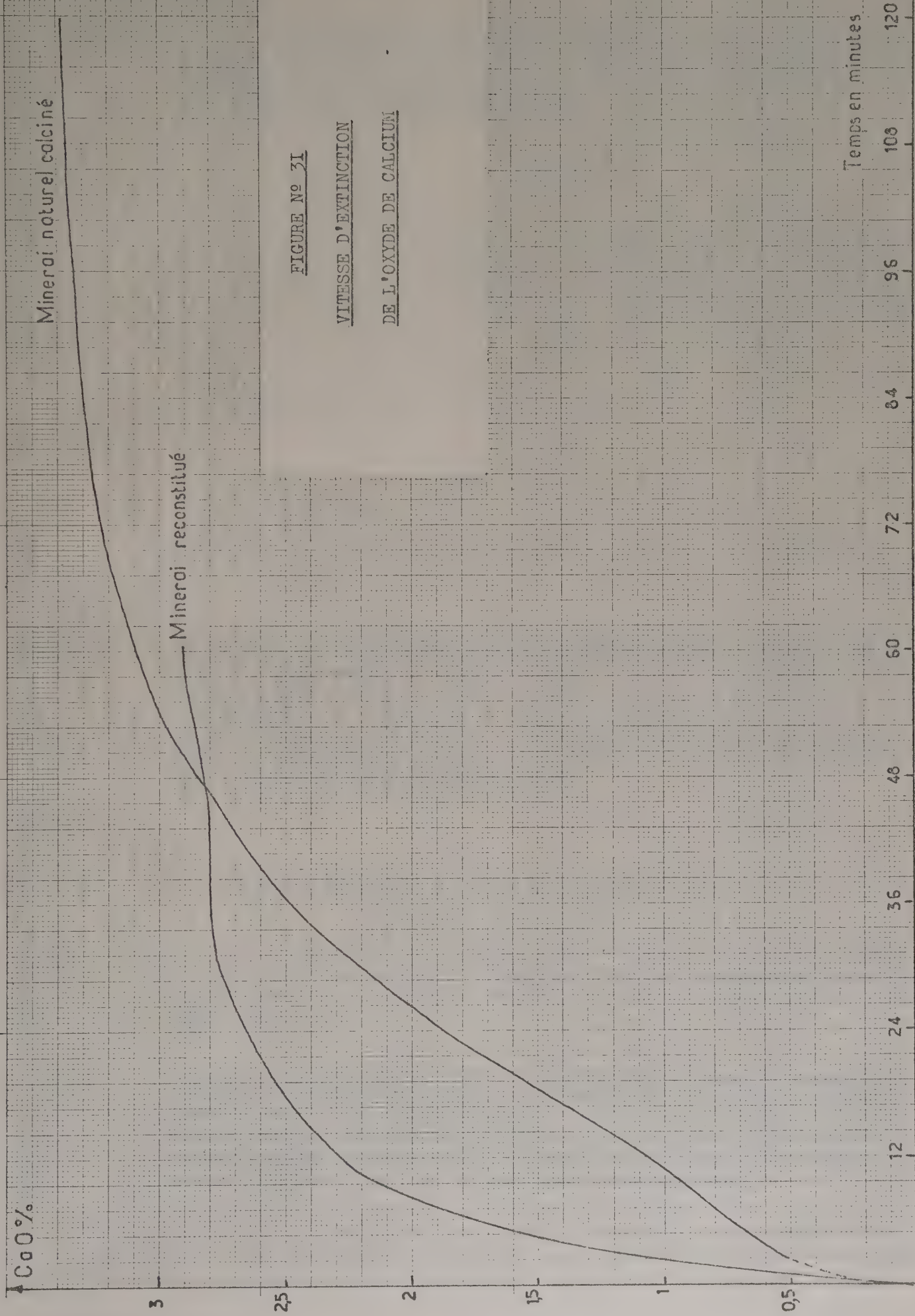


FIGURE N° 31

VITESSE D'EXTINCTION
DE L'OXYDE DE CALCIUM

Dans un quatrième essai, l'échantillon fut broyé au broyeur à disque jusqu'à ce que la taille des particules soit inférieure à 0,100 mm. Dans le cinquième essai, le minerai a été soumis à une attrition dans un mixer pendant 10 secondes.

Tableau N° 45

N° de l'essai	Durée d'extinction en heures	Elévation de température degrés C	CaO% d'après la droite d'étalonnage
4 (broyage au disque)	2 h	3,53	3,0
5 (attrition mixer)	2 h	4,06	3,5

Les résultats reportés dans le tableau N° 45 montrent que le broyage au disque, s'il libère l'oxyde de calcium, provoque également une perte en chaux appréciable et la teneur en chaux vive est finalement plus faible que prévu. Le mixer, qui garde l'échantillon dans son intégralité, n'agit pas de manière significative sur le titre en chaux vive malgré une libération efficace des éléments constitutifs du minerai. De surcroît, la durée d'extinction de la chaux ne se trouve pas écourtée de manière significative.

V.5.3 - Influence du temps de séjour dans l'air

La chaux vive laissée à l'air libre s'hydrate et se carbonate lentement au contact de H₂O et de CO₂ de l'atmosphère. Cette évolution constitue une cause d'erreur, risquant de fausser les déterminations par défaut.

Aussi, nous sommes nous attachés à étudier l'évolution de la chaux libre d'un minerai calciné abandonné à l'atmosphère ambiante. Pour ce faire, nous dosons l'oxyde de calcium par la méthode calorimétrique décrite précédemment ; l'hydroxyde de calcium et le carbonate de calcium par thermogravimétrie. Les trois dosages sont pratiqués en même temps, après des temps de séjour dans l'air croissants.

Le minerai retenu pour ces essais, calciné en four tournant, fut préparé comme précédemment. Les résultats rassemblés dans le tableau N° 46 montrent la répartition de l'oxyde de calcium dans les différents échantillons après des temps de séjour dans l'air croissants de 3 heures à 168 heures. La durée de 3 heures correspond au temps nécessaire au refroidissement du minerai en dessiccateur.

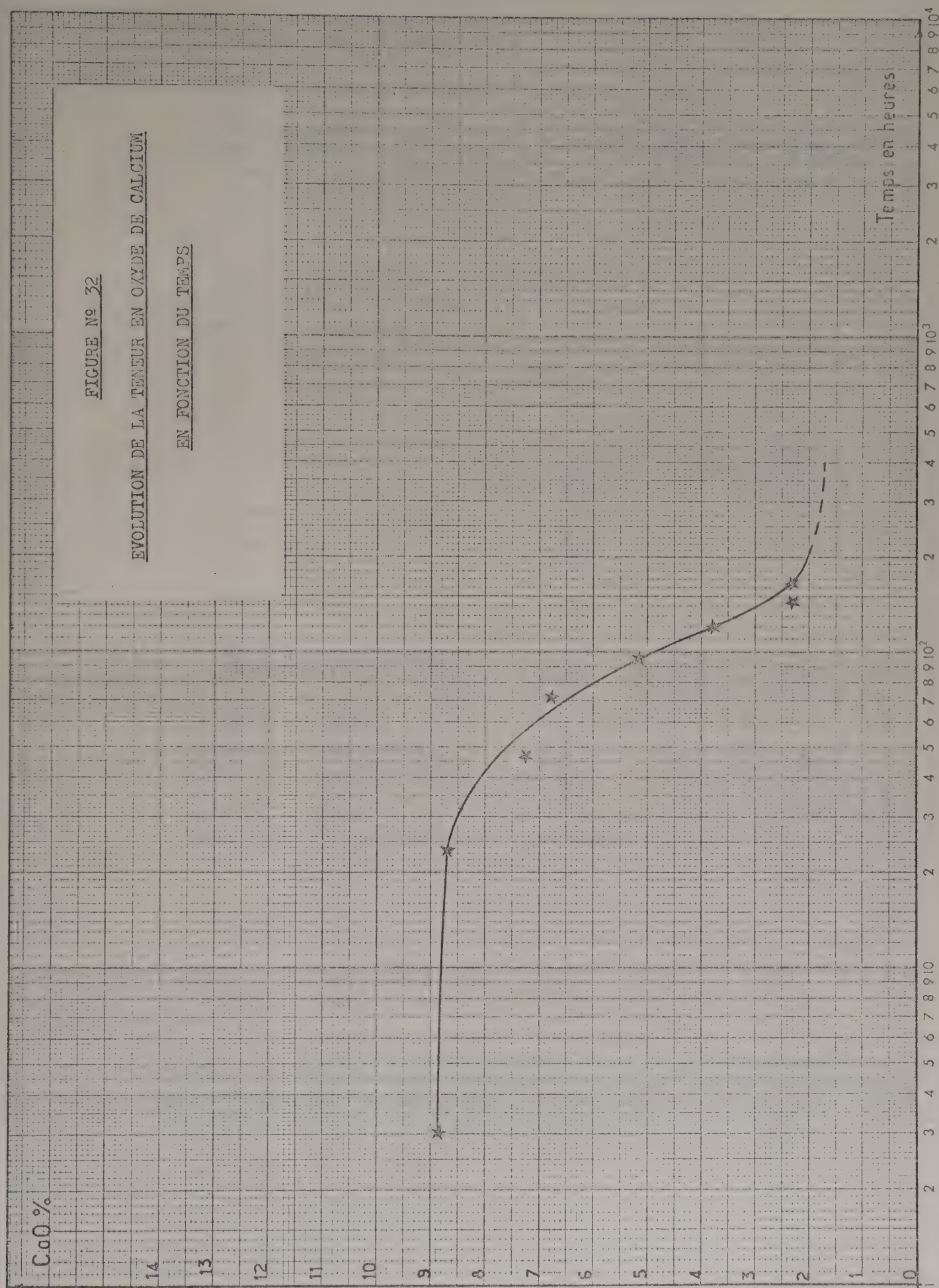
L'interprétation des résultats, facilitée par l'examen de la Figure N° 32, montre que dans les conditions ambiantes du laboratoire, la chaux vive n'est pratiquement pas hydratée ou carbonatée après 24 heures. L'humidité relative de l'air n'a pas été mesurée et il est probable que celle-ci puisse intervenir en particulier dans des conditions de forte humidité. Au-delà de 24 heures, l'oxyde de calcium diminue progressivement au profit de l'hydroxyde de calcium et de la calcite, cependant la proportion de Ca(OH)_2 reste toujours prépondérante par rapport à la calcite. Ainsi, après 168 heures de séjour à l'air libre, durée limite de l'expérience, l'oxyde de calcium a évolué de la manière suivante :

Tableau N° 46

Temps de séjour du minerai dans l'air heures	Chaux vive CaO %	CaO % combiné à Ca(OH)_2	Chaux vive + CaO de Ca(OH)_2	CaO % combiné à CaCO_3	CaO total
3	8,85	0	8,85	0,37	9,22
24	8,65	0,16	8,81	0,23	9,04
48	7,26	1,31	8,57	0,43	9,00
72	6,69	1,06	7,75	0,31	8,06
96	5,16	2,67	7,87	0,48	8,35
120	3,73	4,36	8,09	0,65	8,74
144	2,29	5,74	8,03	1,04	9,07
168	2,29	5,26	7,55	1,05	8,60

FIGURE N° 32

EVOLUTION DE LA TENEUR EN OXYDE DE CALCIUM
EN FONCTION DU TEMPS



- CaO sous forme de chaux vive : 2,29 %
- CaO sous forme d'hydroxyde de calcium : 5,26 %
- CaO sous forme de calcite : 1,05 %, dont 0,37 % sont déjà présents dans l'échantillon aussitôt après la calcination, la différence entre les deux représentant la chaux combinée sous forme de calcite de recarbonatation.

Ces résultats sont récapitulés dans le tableau N°47 où apparaît également la répartition de l'oxyde de calcium issu de la calcite du minerai cru de départ.

Tableau N° 47

	Teneur en CaO du minerai CaO %	Répartition de l'oxyde de calcium
Chaux vive CaO	2,29	26,63
CaO de Ca(OH) ₂	5,26	61,16
CaO de la calcite de recarbonatation	0,68	7,91
CaO de la calcite après calcination	0,37	4,30
Totaux	8,60	100,00

V.5.4 - Vérification de la justesse de la méthode de dosage de la chaux vive

La méthode de dosage de l'oxyde de calcium au moyen de l'effet thermique lié à son extinction dans l'eau trouve une vérification pratique dans le dosage par analyse thermogravimétrique de l'oxyde de calcium, combiné sous forme d'hydroxyde après extinction.

./...

Le mode opératoire suivi s'établit ainsi :

Un lot de 500 g de minerai calciné en four tournant, puis recalciné en four à moufle est soumis aux essais suivants :

- dosage de la chaux vive par la méthode calorimétrique
- récupération totale de l'échantillon et séchage en étuve à 105°C pendant 24 heures
- homogénéisation et échantillonnage pour analyse thermogravimétrique (14 g de minerai sont utilisés afin que l'échantillon soit représentatif)
- analyse de CaO combiné sous forme de Ca(OH)_2 par thermogravimétrie

Les résultats reportés dans le tableau N° 48 montrent l'accord entre les deux méthodes.

Tableau N° 48

Dosage par calorimétrie	Dosage par thermogravimétrie
Masse de l'échantillon : 500 g	Masse de l'échantillon : 14.068 g
Elévation de température : 9,27°C	Masse d'eau libérée par la réaction $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$: 369 mg
CaO % d'après la courbe d'éta- lonnage : 8,13 %	Masse de CaO correspondant : 1150 mg
	CaO % : 8,17 %

La concordance entre ces résultats montre que l'oxyde de calcium libre des minerais naturels calcinés se comporte comme l'oxyde de calcium pur utilisé pour la préparation d'échantillons reconstitués. Le dosage de la chaux vive, par mesure de l'élévation de température, n'introduit par conséquent par d'erreur systématique significative.

V.5.5 - Cas des minerais renfermant de la dolomite

Au cours du traitement thermique, la dolomite $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ se décompose en libérant CaO et MgO . L'oxyde de magnésium se combine difficilement à l'eau. Chauffé entre 600 et 800°C il n'est complètement hydraté qu'au bout de 3 jours (33). Nous avons donc tout lieu de penser que la présence de MgO dans un minerai calciné ne perturbe pas le dosage de CaO .

Une vérification a été faite en étudiant l'action de l'eau sur un échantillon renfermant de l'oxyde de magnésium. L'échantillon choisi, dont la composition chimique s'établit comme suit :

P_2O_5	=	28,92 %
SO_3	=	2,78 %
CO_2	=	3,08 %
SiO_2	=	2,03 %
CaO	=	51,28 %
MgO	=	4,16 %
F	=	3,96 %

est calciné à 950°C pendant 30 minutes, puis refroidi dans un dessiccateur et humecté d'eau distillée.

Après deux heures d'extinction, l'échantillon est séché à l'étuve et sa composition minéralogique est déterminée par diffractométrie des rayons X.

Les oxydes de calcium et de magnésium sont alors représentés par :

- l'hydroxyde de calcium - Portlandite
- l'oxyde de calcium - traces
- l'oxyde de magnésium - Périclase

A l'exclusion totale d'hydroxyde de magnésium (Brucite).

Ces résultats confirment que l'oxyde de magnésium, libéré par calcination, ne s'hydrate pas, du moins pendant le temps nécessaire au dosage de la chaux vive, et ne perturbe en rien la méthode décrite.

V.6 - Conclusion à l'étude des minerais calcinés

L'efficacité du traitement thermique appliqué aux minerais phosphatés peut être appréciée par analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique grâce à l'étude des réactions résiduelles observées à l'issue de ce traitement.

Les différents éléments de la gangue : différents types d'eau et de matières organiques, carbonates ; se repérant sur les diagrammes d'analyse thermique d'après la température et le signe des réactions qu'ils engendrent ; leur élimination peut ainsi être contrôlée.

En ce qui concerne les minerais calciteux ou dolomitiques, la décarbonatation ne constitue pas un critère suffisant de la qualité du traitement thermique dont le but essentiel est la libération puis l'élimination des oxydes de calcium et de magnésium permettant d'abaisser la consommation sulfurique.

L'oxyde et l'hydroxyde de calcium présents dans les minerais calcinés après traitement thermique simple ou suivi d'un post-traitement ont pu être dosés en utilisant les propriétés de la réaction réversible d'hydratation de l'oxyde de calcium.

Grâce aux deux méthodes de dosage mises en œuvre, le comportement de la chaux libre dans les minerais calcinés a pu être précisé.

Le dosage de CaO utilisant la propriété d'extinction s'effectue dans des conditions similaires à celles réunies lors du lavage des calcinés. La durée d'extinction a pu être déterminée ainsi que la quantité de chaux vive libérable par traitement humide.

Le dosage complémentaire de CaO et Ca(OH)_2 permet de suivre l'évolution de la chaux libre en fonction de la durée de séjour du minerai dans l'atmosphère ambiante. Ces deux techniques permettent par ailleurs d'apprécier l'efficacité des divers post-traitements appliqués ayant pour objet l'élimination de la chaux libre - Extinction, ventilation, lavage - .

Les méthodes exposées : contrôle par ATD et TG des minerais traités, dosage de CaO et de Ca(OH)_2 permettent donc d'apprécier par différentes approches la qualité d'un traitement thermique, l'aptitude au post-traitement des produits calcinés, l'efficacité de ces post-traitements.

CONCLUSION GENERALE

La calcination est un moyen d'enrichissement des minerais phosphatés sédimentaires carbonatés ou riches en matières organiques. Ce traitement complexe nécessite une connaissance approfondie du comportement thermique du minerai proposé à la calcination.

La quantité, la température de dégagement et la nature des constituants éliminés sous forme gazeuse sont étudiés par thermogravimétrie couplée au dosage gravimétrique des composés émis au cours du traitement thermique.

Au point de vue industriel, ces données permettent de prévoir la température et les conditions de calcination nécessaires à l'obtention d'un rendement masse donné et de déterminer la nature et l'abondance de la gangue à séparer.

L'étude de quatre minerais type, en équilibre d'humidité avec l'atmosphère ambiante, a mis en évidence trois pertes de masse successives (domaines de température : 25 - 150°C, 150-450/500°C, 450/500-1000°C) correspondant à l'élimination de l'eau, des matières organiques et du dioxyde de carbone.

- L'eau retenue par des forces de liaison d'énergie variable (eau adsorbée et eau liée) s'élimine dans les deux premiers domaines de température. L'eau combinée à la matière phosphatée est libérée à plus haute température (troisième domaine de température).
- La combustion des matières organiques s'effectue en deux étapes situées dans les deuxième et troisième domaines de température. Leur complète élimination nécessite une température de calcination élevée (730°C).
- La décarbonatation représente l'essentiel de la troisième perte (CO₂ des carbonates libres - calcite, dolomite - et de la molécule phosphatée).

Sous atmosphère neutre, le soufre combiné sous forme de sulfate dans la matière phosphatée est partiellement éliminé en raison de l'action réductrice des matières organiques. Cette réaction améliore le rendement masse de la calcination.

L'analyse thermogravimétrique renseigne sur les variations de masse pendant le traitement thermique, mais ne donne aucune information sur les effets calorifiques des réactions en cours.

L'analyse thermique différentielle permet cette étude. La mise en évidence, le signe et l'importance des quantités de chaleur mises en jeu par les constituants actifs de la gangue constituent des critères de l'aptitude à la calcination du minerai étudié : exothermicité due à la combustion des matières organiques ou endothermicité due à la dissociation des carbonates. Les quantités de chaleur absorbées ou dégagées au cours de l'échauffement se mesurent par exploitation quantitative du diagramme ATD.

Les aires des pics ATD sont converties en calories grâce à un étalonnage qui nous a conduits à établir deux courbes de référence, l'une pour les réactions endothermiques et l'autre pour les réactions exothermiques. Les mesures du bilan des chaleurs de réaction entre l'ambiante et une température donnée T sont obtenues avec une fidélité voisine de 5 %. La justesse appréciée au moyen de minerai phosphaté reconstitué est de l'ordre de 2 %.

Au point de vue industriel, la mesure du bilan des chaleurs de réaction permet de calculer au plus juste la quantité de combustible nécessaire au traitement du minerai à calciner, ce qui se traduit en pratique par une double économie, tant dans la conception du matériel que dans son utilisation ultérieure.

A cet égard, la méthode proposée permet la détermination

- soit du bilan maximum théorique par exploitation directe du diagramme ATD
- soit du bilan effectif, au moyen d'un procédé par différence, tenant compte des conditions de calcination du minerai.

./...

L'efficacité de la calcination s'apprécie par l'examen des diagrammes TG et ATD du minerai traité. La diminution ou la disparition des pertes de masse et des pics ATD traduit l'élimination de l'eau et des matières organiques, la dissociation des carbonates.

Cependant, en raison de la décarbonatation toujours incomplète de la matière phosphatée, le degré de dissociation des carbonates libres ne peut être apprécié par le seul examen des pertes de masse et pics ATD relatifs au CO_2 résiduel. Cette constatation nous a conduits à mettre au point une méthode de dosage de l'oxyde de calcium libre éliminable par post-traitement et qui se ramène à la mesure de l'élévation de température provoquée par la réaction d'extinction.

L'hydroxyde de calcium éventuellement formé pendant le séjour du minerai dans l'atmosphère se dose par thermogravimétrie.

Au cours de ce travail, nous avons étudié par des moyens adaptés les effets primaires du traitement thermique. Pendant le traitement thermique, d'autres modifications interviennent dont l'étude nécessiterait de plus amples développements : interactions entre la gangue en voie de décomposition et la matière phosphatée, évolution de la molécule apatitique, modification des propriétés de surface du minerai.

Si tous les effets du traitement thermique, en particulier les effets secondaires qui interviennent sur la qualité du calciné, n'ont pas été abordés dans le cadre de cette étude, nous pensons cependant avoir mis en évidence tout l'intérêt que présente la détermination préalable de l'aptitude à l'enrichissement par calcination des phosphates sédimentaires.

A N N E X E

EFFETS SECONDAIRES DE LA CALCINATION (35)

I - PARAMETRES DE LA MAILLE APATITIQUE

Les dimensions de la maille élémentaire de l'apatite sont définies par deux paramètres :

- "a" représente la distance qui sépare deux atomes de fluor consécutifs dans les plans perpendiculaires à l'axe sénnaire hélicoïdal $\lambda 6$.
- "c" représente la distance entre deux plans homologues perpendiculaires à l'axe $\lambda 6$.

Les paramètres de la fluorapatite pure $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, dont un modèle est donné par l'apatite plutonique de Kola, ont pour valeur :

$$a = 9,388 \text{ \AA}$$

$$c = 6,900 \text{ \AA}$$

Dans le cas des minerais d'origine sédimentaire constitués d'apatites substituées, le paramètre "a" est sensiblement plus petit tandis que "c" reste identique à celui de la fluorapatite. Ainsi, pour les quatre minerais étudiés :

	"a"	"c"
Type A	9,334 $\text{\AA}$	6,894 $\text{\AA}$
Type B	9,326 $\text{\AA}$	6,894 $\text{\AA}$
Type C	9,325 $\text{\AA}$	6,894 $\text{\AA}$
Type D	9,325 $\text{\AA}$	6,895 $\text{\AA}$

Tous les travaux entrepris sur la structure des apatites sédimentaires montrent l'existence d'une relation entre le taux de substitution et la valeur du paramètre "a" (34). Celui-ci décroît quand le nombre de groupements PO_4^{3-} remplacés par CO_3^{2-} ou $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{F}^-$ augmente. Ainsi Lehr (12) (13) a établi une corrélation entre le taux de substitution d'apatites de provenances diverses et la grandeur du paramètre "a".

	"a"	CO_3/PO_4
Gafsa	9,32 ₂ Å	0,285
Maroc	9,34 ₇ Å	0,098
Togo	9,35 ₁ Å	0,075
Ile Océan	9,37 ₇ Å	0,044

Lorsque ces apatites sont soumises à un traitement thermique, les groupements CO_3^{2-} et $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{F}^-$ sont libérés ; cette modification de la composition chimique s'accompagne d'une réorganisation de la maille apatitique. Les atomes acquièrent de nouvelles positions d'équilibre et le paramètre "a" se rapproche de celui de la fluorapatite (type Kola). Cette évolution s'amorce vers 600°C et s'effectue en fonction du temps et de la température de calcination.

- Evolution en fonction du temps :

A titre d'exemple, nous donnons les valeurs du paramètre "a" de l'apatite du minerai C après calcination à 800°C pendant 15' et 45' dans un four statique de laboratoire (Figure N°33).

Temps	Paramètre "a"
0'	9,32 ₅ Å
15'	9,34 ₀ Å
45'	9,35 ₅ Å

./...

FIGURE N° 33

VARIATIONS DU PARAMETRE "a" DE LA MAILLE

APATITIQUE EN FONCTION DU TEMPS

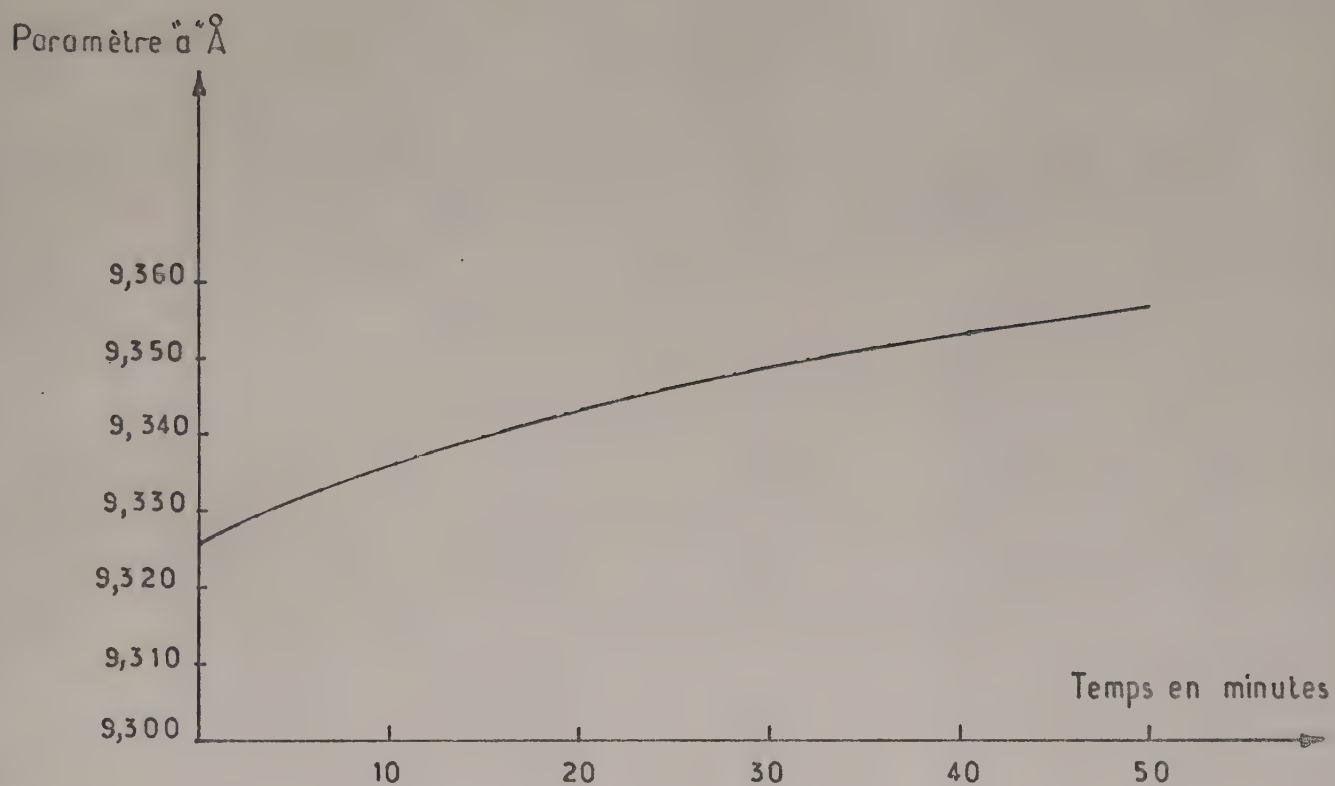
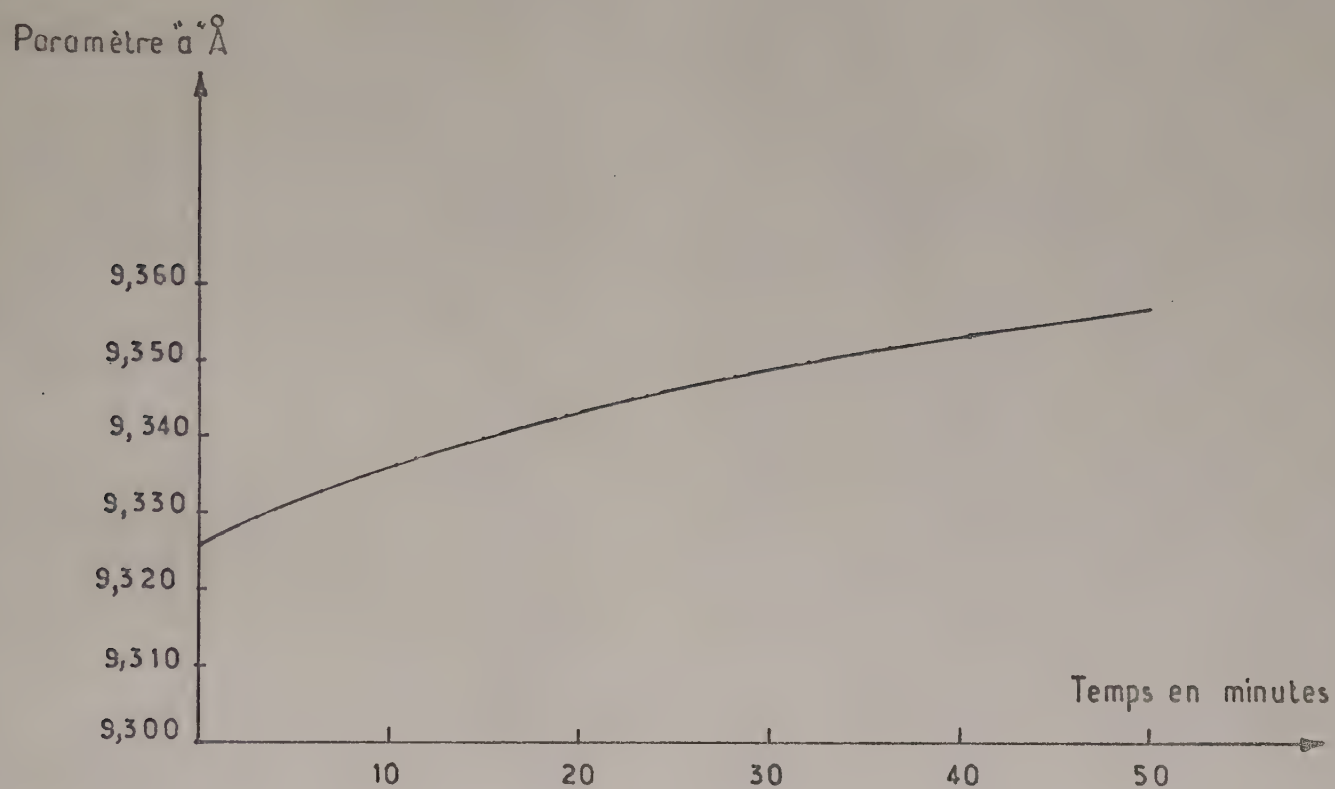


FIGURE N° 33

VARIATIONS DU PARAMETRE "a" DE LA MAILLE

APATITIQUE EN FONCTION DU TEMPS



- Evolution en fonction de la température :

Nous avons mesuré le paramètre "a" de l'apatite du minerai "D" après calcination en four de laboratoire pendant des durées constantes (15') à différentes températures. Cette constante représente le temps de calcination retenu en vue d'une série d'essais en four tournant de laboratoire. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau N° 49.

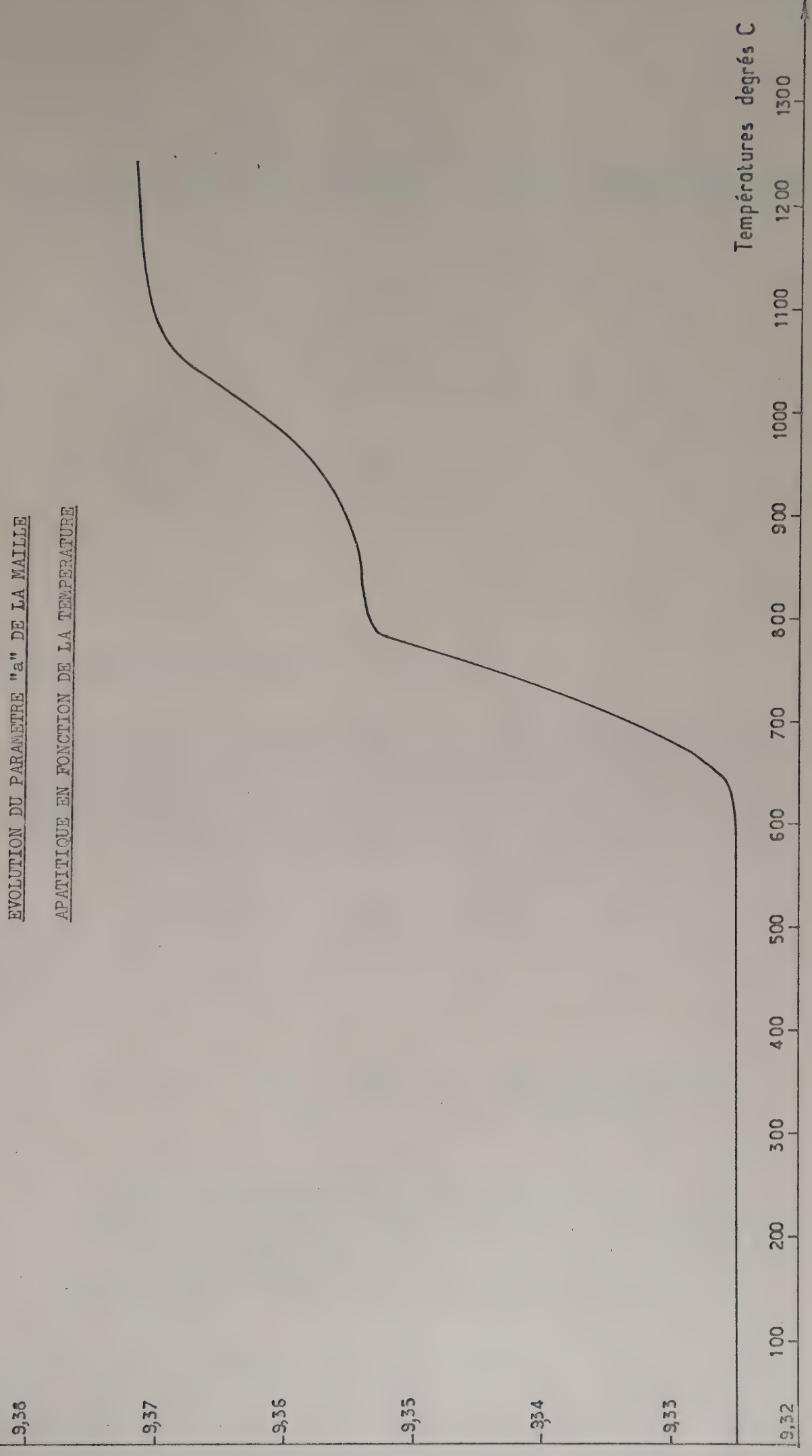
Tableau N° 49

Température de calcination	Longueur de l'axe "a" en Angströms
départ cru	9,325
605°C	9,325
655°C	9,325
675°C	9,330
745°C	9,341
775°C	9,353
785°C	9,353
795°C	9,353
815°C	9,355
885°C	9,355
955°C	9,359
1025°C	9,365
1050°C	9,371
1095°C	9,371
1150°C	9,371
1235°C	9,372

Å A angströms

FIGURE N° 34

EVOLUTION DU PARAMETRE "a" DE LA MAILLE
APATITIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



Ces résultats montrent que l'élévation de température entraîne deux augmentations du paramètre "a" séparées par un domaine stable correspondant à un état d'équilibre :

- la première se situe entre 650 et 800°C
- la seconde entre 900 et 1050°C

La maille apatitique reste stable

- jusqu'à 650°C
- dans l'intervalle 800-900°C
- au-delà de 1050°C (Figure N° 34)

II - SURFACE SPECIFIQUE ET POROSITE

Les mesures de surfaces spécifiques sont pratiquées par adsorption physique d'azote (méthode B.E.T.) en dynamique. (36) En raison de leur texture poreuse, les éléments phosphatés ont une aire spécifique nettement supérieure à celle qui résulterait de leur seule surface externe. Les mesures obtenues pour les minerais d'Afrique du Nord se situent entre 10 et 20 m²/g comme le montrent les exemples donnés ci-dessous :

- Maroc	10,40 m ² /g
- Algérie	14,50 m ² /g
- Tunisie	18,00 m ² /g

Au cours de la calcination, la surface spécifique des minerais sédimentaires chute rapidement entre 600 et 850°C. Ceci correspond à la fermeture de la porosité due à plusieurs facteurs :

- recristallisation de l'apatite
- libération d'oxyde de calcium dans les pores
- mobilisation du fluor qui réagit avec la chaux libérée pour donner Ca F₂ qui obstrue les pores
- phénomènes de fusion superficielle et frittage

Les mesures obtenues après calcination des minerais B, C et D à différentes températures (Tableau N° 50) permettent de tracer les courbes de décroissance de la surface spécifique en fonction de la température (Figure N° 35).

Tableau N° 50

Température de calcination degrés C	Aire spécifique m ² /g		
	Minerai B	Minerai C	Minerai D
cru	14,5	10,40	15,3
560°	6,9	-	-
600°	-	7,78	-
700°	2,2	1,85	-
750°	0,9	-	-
800°	0,4	-	-
840°	0,3	0,13	-
850°	-	-	0,30
870°	-	0,16	-
940°	-	0,22	-
950°	-	-	0,28
1000°	0,3	-	-

Les mesures de volume poreux établies au moyen d'un porosimètre à mercure avant et après calcination confirment les résultats des mesures de surface. Ainsi, le volume spécifique des pores des oolites d'un minerai marocain égal à 0,123 cm³/g est abaissé à 0,0062 cm³/g après calcination pendant une heure à 1000°C. Cette valeur égale au taux de compressibilité du mercure indique la disparition totale de la porosité.

./...

FIGURE No 35

DIMINUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE

EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION

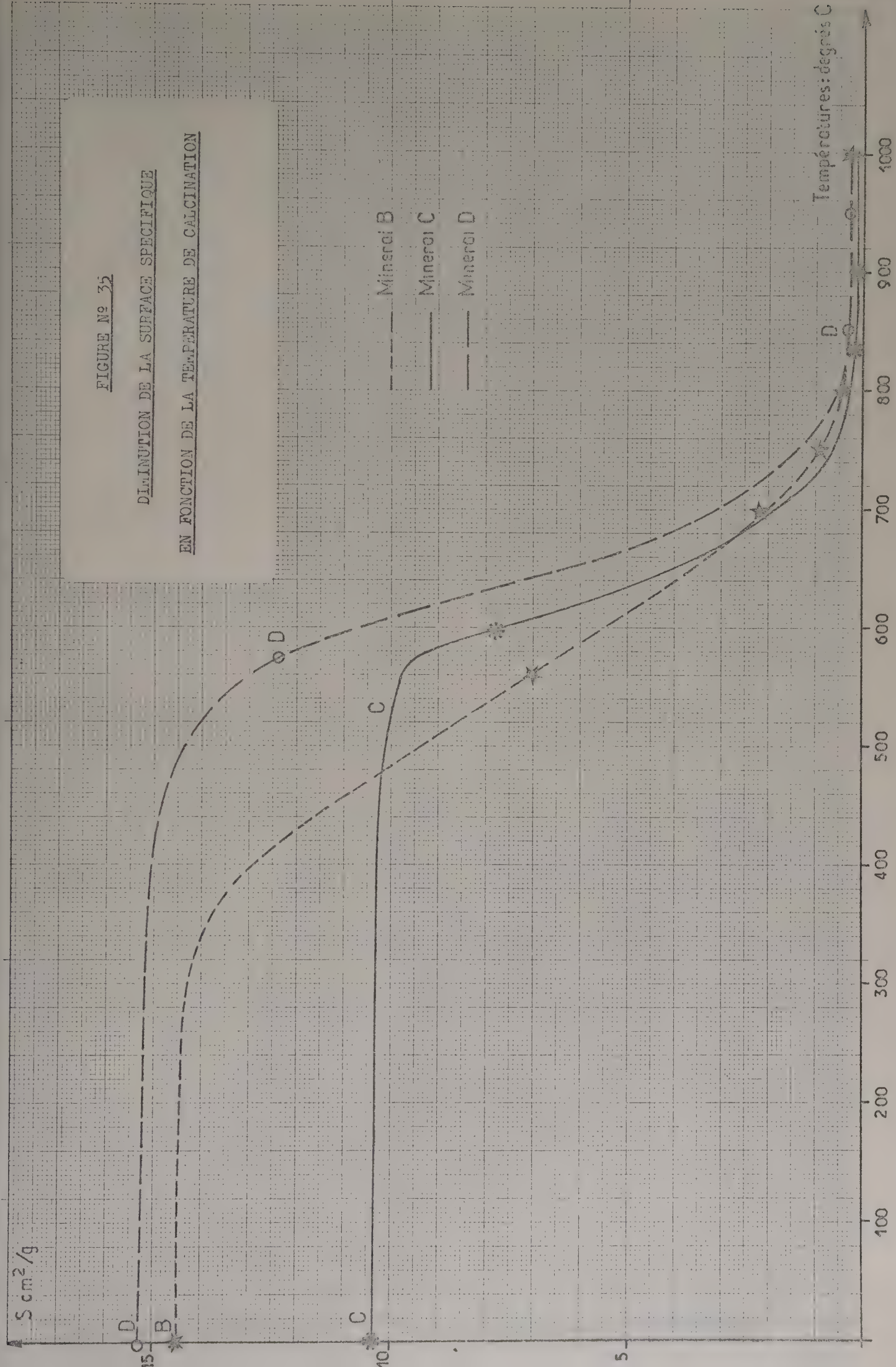
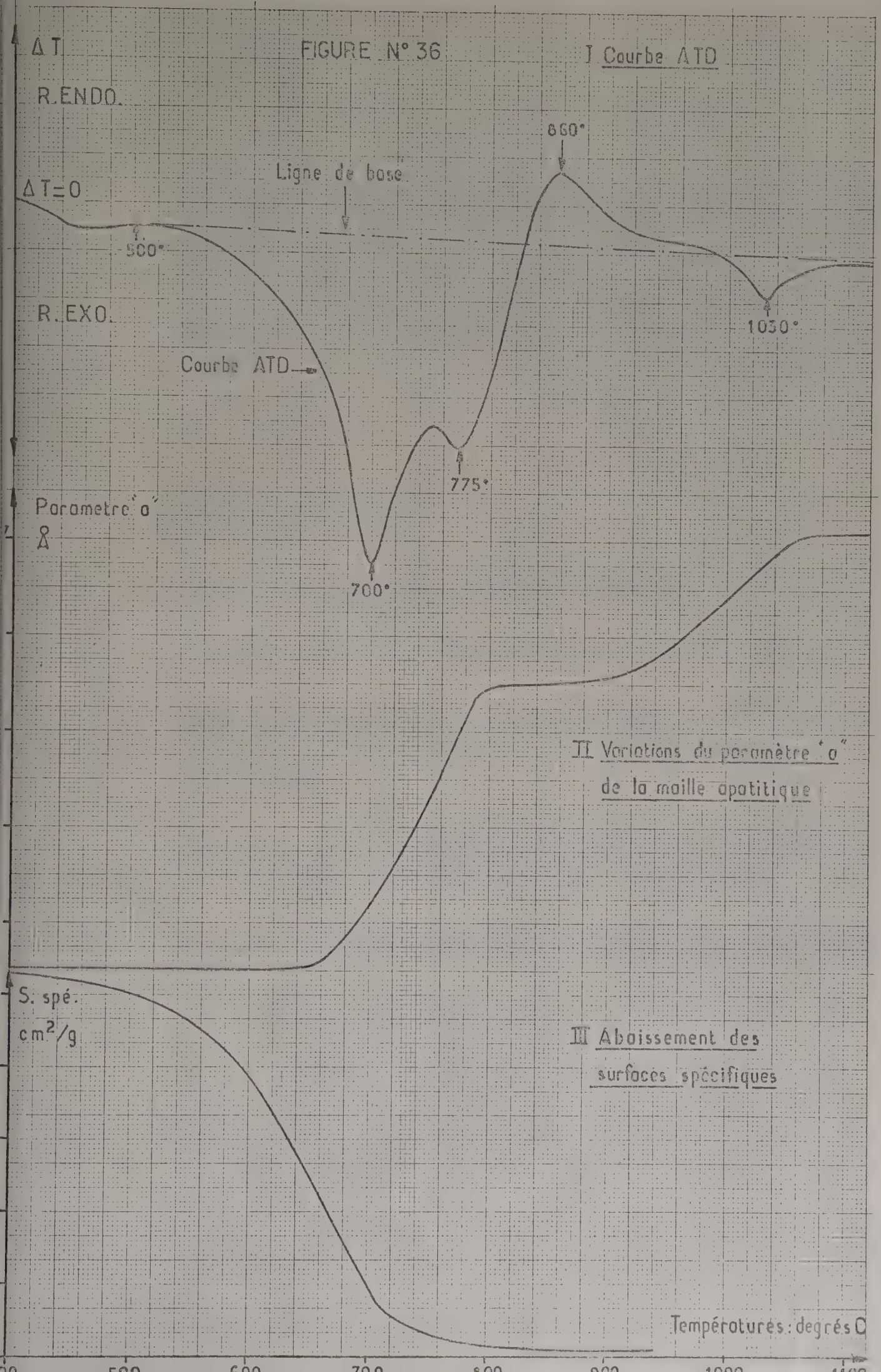


FIGURE N° 36

I Courbe ATD



Le rapprochement des courbes de décroissance de la surface spécifique (minerai C), des courbes de variation du paramètre "a" (minerai D) et des diagrammes ATD (éléments phosphatés du minerai D) permet d'établir une corrélation entre les phénomènes observés. Le diagramme synoptique N° 36 montre que l'abaissement de surface spécifique, la première augmentation du paramètre "a" et le pic exothermique affecté aux modifications structurales de l'apatite se situent dans le même domaine de température, soit entre 600 et 800°C. Entre 900 et 1100°C, la seconde période d'évolution du paramètre "a" paraît liée au pic ATD exothermique repéré à 1030°C.

III - PHENOMENE DE CLINKERISATION

Le traitement thermique des minerais phosphatés conduit à un déplacement des équilibres chimiques et physiques

- les carbonates sont dissociés avec dégagement de CO_2 et formation de CaO naissant
- les matières siliceuses, en particulier les formes amorphes ou très finement divisées fondent ou passent à l'état pâteux
- le fluor déplacé (élimination des groupements $\text{CO}_3^{2-} \cdot \text{F}^-$) agit par son rôle minéralisateur.

Ces trois phénomènes, qui apparaissent simultanément après 600°C, aboutissent à la formation de silicates de calcium dont la nature dépend des espèces minérales présentes dans le minerai cru.

Cinq silicates ont pu être mis en évidence par diffraction des rayons X ; leur existence a été confirmée par spectrométrie infra-rouge :

- | | |
|----------------------|---|
| - la larnite β | $\text{Ca}_2, \text{SiO}_4$ |
| - la wollastonite | $\text{Ca}_3, \text{Si}_3\text{O}_9$ |
| - la rankinite | $\text{Ca}_3, \text{Si}_2\text{O}_7$ |
| - la cuspidine | $\text{Ca}_4 \text{F}_2 \text{Si}_2\text{O}_7$ |
| - la gehlenite | $\text{Ca}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2\text{O}_7$ |

La figure N° 37 montre les spectres infra-rouges du minerai C cru puis calciné 6 heures à 1050°C. Ces conditions de calcination per-

mettent la croissance des silicates calciques et améliorent ainsi la résolution des bandes caractéristiques des liaisons Si-O. On observe également la disparition des bandes C-O par suite de l'élimination du CO₂ des carbonates libres et de la maille apatitique.

L'examen du diagramme infra-rouge d'un minéral calciné permet par conséquent de détecter l'apparition et de suivre l'évolution des silicates de calcium. Leur abondance est appréciée d'après la hauteur des bandes caractéristiques des vibrations Si-O. Ainsi, des échantillons du minéral C prélevés dans la zone centrale et aux extrémités d'un four rotatif horizontal fonctionnant en discontinu montrent que la teneur en silicates de calcium est maximum dans la zone centrale où la température est plus élevée (Figure N°38).

La formation de ces silicates calciques a pour effet de piéger une partie de l'oxyde de calcium libéré par la dissociation des carbonates et de la soustraire à l'action du post-traitement. Ceci a pour conséquence un abaissement sensible du rendement d'élimination de la chaux qui, rappelons-le, est un des buts essentiels de la calcination.

En second lieu, ces processus de clinkérisation sont responsables de la formation de collages qui perturbent sérieusement le fonctionnement des calcinateurs. Ils doivent par conséquent être évités dans la mesure du possible .

Ces éléments montrent l'intérêt que présenterait l'examen des grains phosphatés au moyen de méthodes d'observation dotées de hautes performances (microscopie électronique classique ou par balayage).

Cet effet secondaire de clinkérisation montre la divergence des objectifs entre la technologie de la fabrication des ciments où ce processus constitue le but recherché et celle de l'enrichissement des phosphates par calcination.

Nos travaux sont donc orientés vers la recherche de facteurs défavorables à la formation de clinkers. Les études de laboratoire montrent que la croissance des silicates est un phénomène lent qui s'amorce à température relativement basse (vers 600°C) dans les minerais phosphatés, sans doute en raison de l'action minéralisatrice du fluor. La dissociation des carbonates libres s'effectue par contre rapidement si la pression de vapeur du CO₂ est suffisamment basse. Ainsi, une calcination menée rapidement à la température nécessaire et suffisante à la dissociation des carbonates permettra la libération de la chaux tout en limitant la formation des silicates et une trop importante variation du paramètre "a" de la maille apatitique.

./...

FIGURE N° 37

DIAGRAMMES INFRA-ROUGE

D'UN MINÉRAI PHOSPHATE CRU ET CALCINÉ

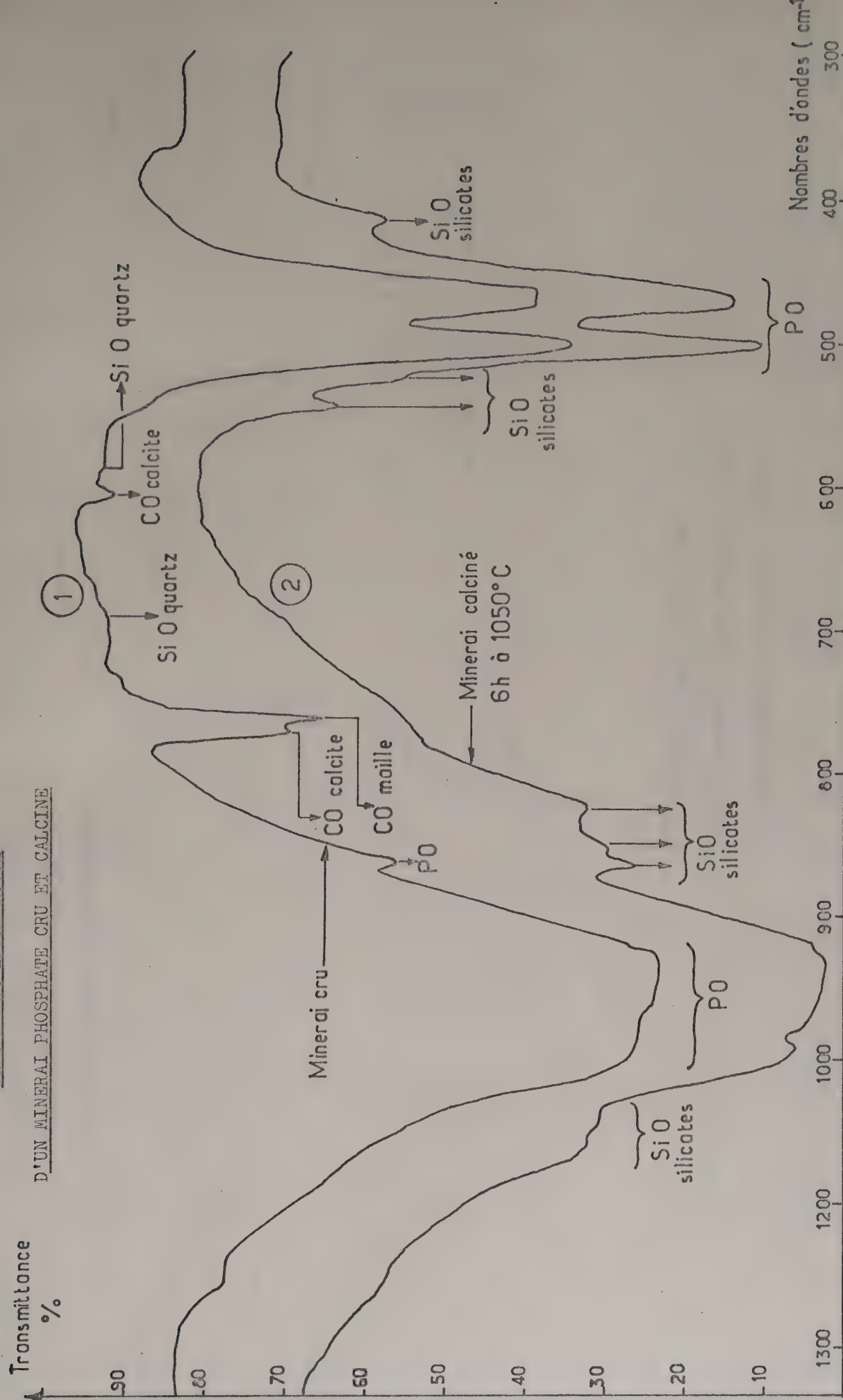


FIGURE N° 38

DIAGRAMMES INFRA-ROUGES
D'UN MINERAL PHOSPHATE PRELEVE
AU MILIEU ET AUX EXTREMITES
D'UN FOUR ROTATIF DE LABORATOIRE

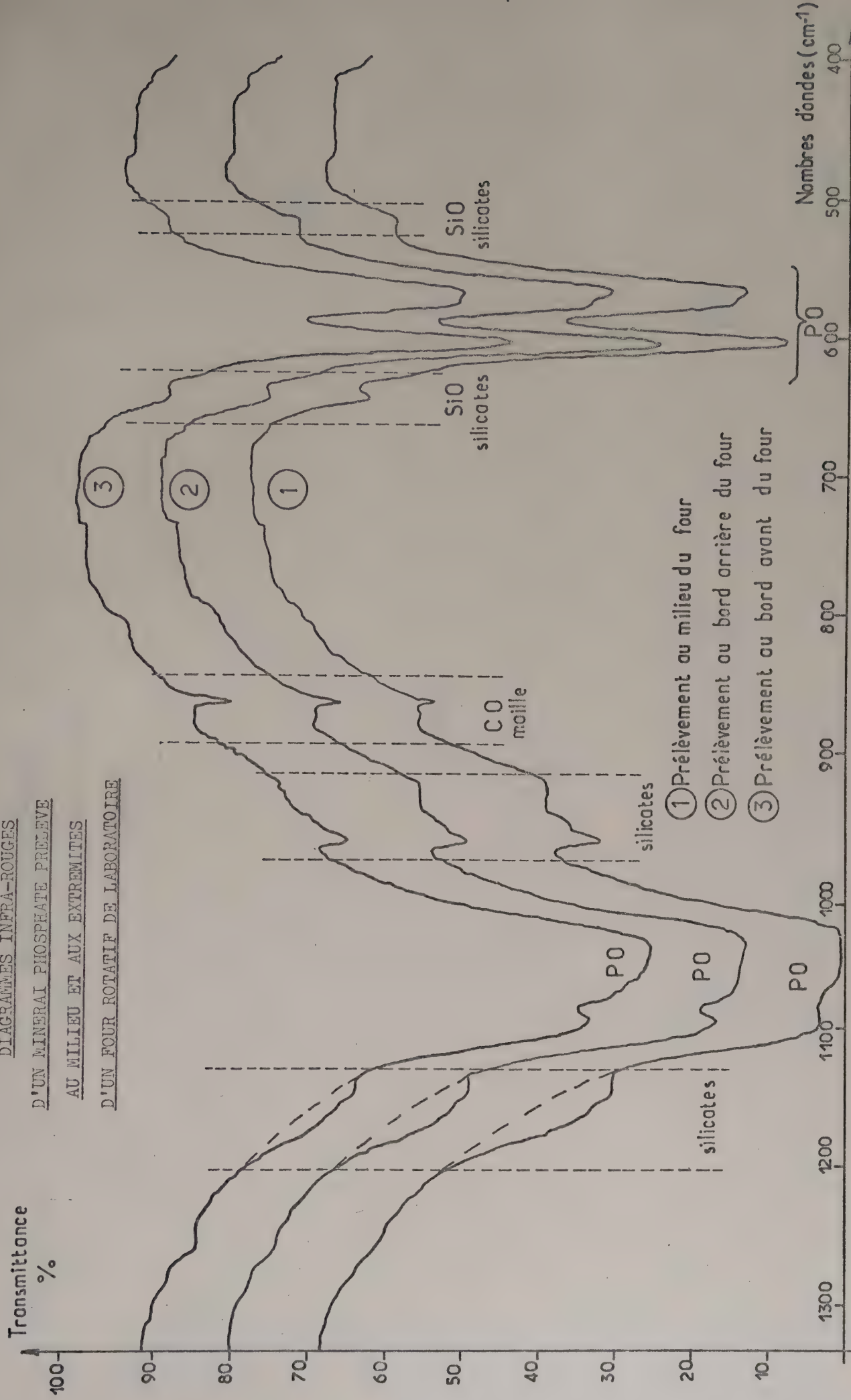
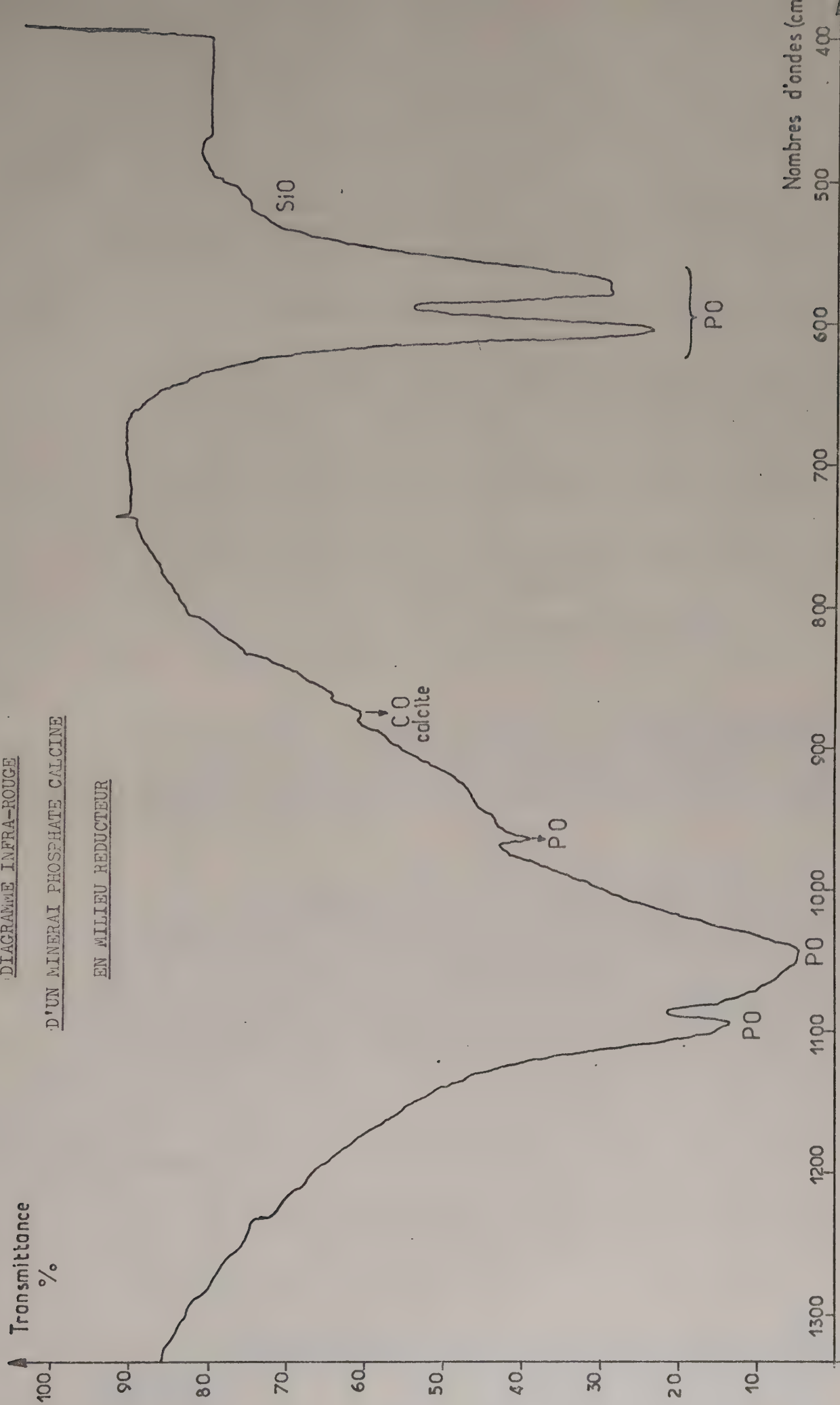


FIGURE N° 39

DIAGRAMME INFRA-ROUGE

D'UN MINÉRAI PHOSPHATE CALCINÉ

EN MILIEU REDUCTEUR



Ces données nous amènent à orienter la technologie de la calcination, au stade du "gros laboratoire" ou de l'atelier pilote, vers une diminution de la durée du traitement thermique.

Plusieurs techniques ont été successivement retenues :

- 1 - Des résultats satisfaisants sont obtenus en four tournant de laboratoire après calcination pendant 10 minutes environ à une température comprise entre 850 et 900°C, compte tenu de la nature du minerai
- 2 - Des essais de calcination à co-courant, dans un four classique à brûleur, de faible longueur, ont également donné des résultats intéressants
- 3 - L'injection de minerai cru dans la zone chaude d'un four tournant conduit de même à des améliorations sensibles :
 - . combustion plus complète des matières organiques
 - . absence d'anneaux de collage
- 4 - Enfin, la durée du traitement thermique a pu être considérablement abaissée - quelques dixièmes de seconde - par calcination flash. Les effets secondaires de la calcination sur les éléments phosphatés sont alors indécélables par diffractométrie des rayons X. L'enrichissement est satisfaisant.

La nature de l'atmosphère influe également sur les effets secondaires. Nous avons montré que le soufre des sulfates s'éliminait par traitement thermique en milieu réducteur. L'examen par spectrométrie infrarouge du minerai calciné dans ces conditions montre de plus l'absence totale des bandes caractéristiques des vibrations Si-O des silicates calciques (Figure N° 39). Cette absence de silicates est susceptible de se répercuter de manière très bénéfique sur le post-traitement grâce à une meilleure élimination de l'oxyde de calcium.

IV. - AUTRES EFFETS

D'autres effets, dont l'incidence sur la qualité du produit marchand est plus indirecte, s'observent également :

- Augmentation de la masse volumique :

Le traitement par calcination permet l'élimination de substances de masse volumique inférieure à celle de l'apatite, proche de 3000 kg/m³

- calcite 2720 kg/m³
- quartz 2650 kg/m³
- eau 1000 kg/m³

Après calcination et post-traitement du minerai C, les masses volumiques varient ainsi :

Température de calcination	Masse volumique des échantillons calcinés et post-traités
600°C	2970 kg/m ³
700°C	2980 kg/m ³
840°C	3070 kg/m ³
870°C	3070 kg/m ³
940°C	3120 kg/m ³

Cette augmentation intervient favorablement sur le coût du transport du minerai calciné.

- Augmentation de la dureté :

L'augmentation de la dureté, consécutive à la calcination, se traduit par une élévation de la consommation d'énergie nécessaire au broyage (5).

./...

CONCLUSION

Ce bref exposé des effets annexes permet de tirer deux conclusions :

- En premier lieu, ils interviennent sur le déroulement du traitement thermique (formation de clinkers)
- En second lieu, ils influent sur les propriétés du minerai calciné (état cristallin, aire spécifique et porosité, masse volumique, dureté). A ces effets, il faut associer l'abaissement de la solubilité conventionnelle dans les acides faibles (acide citrique et acide formique), ainsi qu'une diminution de la "réactivité" vis-à-vis de l'attaque acide. Il est actuellement difficile d'établir avec certitude une ou plusieurs relations de cause à effet entre ces effets annexes et l'abaissement de réactivité lié à la calcination. L'étude de ces effets annexes nécessiterait des travaux de recherche plus approfondis dont les résultats seraient susceptibles, pensons-nous, d'applications industrielles.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Inf. Chimie - Octobre 1973 - N° 124, p. 225-227
- (2) Ind. et Travaux d'Outre-Mer - Nov. 1973, Vol.21, N° 240, p. 984
- (3) R. Saint-Guilhem - Annales des Mines - Juin 1959 - VI, p. 359 - 388
- (4) R. Saint-Guilhem - Colloque International sur les phosphates minéraux solides, Toulouse, 16 - 20 / V / 1967, Vol. 2, p. 9 - 24
- (5) R. Saint-Guilhem - Congrès annuel de l'I.S.M.A., Deauville, 31/V / 1972
- (6) R. Saint-Guilhem - Les Phosphates - Europe, France Outre-Mer, 1958, N° 345, 1961 N° 382, 1964 N° 411
- (7) J. Masson - Rev. Ind. Min., 1959, Vol. 41, N° 8, p. 651-661
- (8) D. Mc Connell - Applied Mineralogy, Technische Mineralogie, Vol. 5, Apatite, Springer - Verlag, Vienne - New-York, 1973.
- (9) Palache - Berman - Frondel, The system of mineralogy, Vol. II, 7 th Edition, New-York - John Wiley and sons, 1951
- (10) G. Duchatelle-Robinaud - Colloque international sur les phosphates minéraux solides - Toulouse 16-20/V/1967, Vol. I, p. 25-28
- (11) R. Diamant - C.R. Acad. Sc. Paris, t 271, P. 701-703, 5/10/1970
- (12) J.R. Lehr, G.H. Mc Clellan, J.P. Smith, A.W. Frazier, Colloque international sur les phosphates minéraux solides, Toulouse 16-20/5/1967, Vol. 2, p.29-44
- (13) J.R. Lehr, Fertilizer Industry round table, Proceedings of the 17 th Annual Meeting, Washington, 1967, p. 61-67
- (14) Analusis, Juin 1973, V. 2, N°6, p. 459-460
- (15) P. Vallet, Thermogravimétrie - Gauthier - Villars, 1972
- (16) M.K. Orphy, A.A. Yousef, T.A. Bibawy, Mining magazine, 1959, Vol.121, N°3, p. 195-201

- (17) W.W. Peckovski, A.I. Teterewkow, R.J. Melnikowa et autres. Zhur. Prikl. Khim, Mars 1970, Vol. 43, N° 3, p. 482-487
- (18) D. Ocepek - Congrès de Prague, 1970
- (19) Mackenzie - Differential Thermal Analysis - Vol. I, Academic Press - London and New-York
- (20) W.J. Smothers, M.S. Yao Chiang - Differential Thermal Analysis, Chemical publishing Co. Inc. New-York, 1958
- (21) W.W. Wendlandt - Thermal Methods of Analysis Chemical Analysis, Vol. XIX, 1964, Interscience publishers
- (22) Silverman - Fuyat-Weiser - American mineralogist, 1952, Vol. 37, p. 211-222
- (23) V. Kostomaroff, M. Rey, Silicates industriels, 1961, p.9 - 17
- (24) M. Harmelin - Journal of thermal Analysis, Vol. I, 1969, p. 137-150
- (25) M. Harmelin - Journées de calorimétrie et d' ATD, AFCET, Mulhouse 1971,
- (26) L.G. Berg, V.P. Egunov
Journal of thermal Analysis - Vol. I, 1969, p. 5-13
Vol. I, 1969, P.441-447
Vol. 2, 1970, p. 53-64
- (27) American Institut physics handbook - 1963
- (28) National bureau of standards, Circulaire 500, Washington, 1952
- (29) Handbook of chemistry and Physics, Weast, 48 th, edition, 1967-68
The chemical rubber - CO
- (30) O. Kubaschewski, E. Evans, La thermochimie en métallurgie, Gauthier-Villars, 1964
- (31) R.H. Bogue, La chemie du Ciment Portland, Eyrolles, 1952, p. 82-87
- (32) E.P. Egan, I. Zachary, T. Wackfield, K.L. Ehmores J. of chem. soc. 73, p. 5531, 1951
- (33) P. Pascal - Nouveau Traité de Chimie Minérale T. IV, p. 385-406, p. 159-164

- (34) N.N. Belova, L.A. Zhmyrko
Tr. Ural. Nauchn. Issled. Khim. Ins.
- (35) R. Baltaksé - A. Brassens - R. Diament - G. Duchatelle - A.F. Robert -
Travaux non publiés
- (36) S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller
J. Am. chem. soc. 60, 309, 1938

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	I
I - PLACE ET INTERET DE LA CALCINATION DANS L'INDUSTRIE DES PHOS- PHATES	3
II - COMPOSITION MINERALOGIQUE DES MINERAIS PHOSPHATES	8
II.1 - La matière phosphatée	8
II.2 - La gangue	9
II.3 - Composition centésimale de deux minerais phosphatés..	II
III - ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES SEDIMENTAIRES PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE	13
III.1 - Description succincte de l'appareil utilisé	13
III.2 - Analyse thermogravimétrique des minerais phosphatés.	13
III.2.1 - Mise en évidence des domaines de tempé- rature des principales pertes de masse...	13
III.2.1.1 - Influence des conditions expéri- mentales	14
III.2.1.2 - Influence de la composition du mi- nerai	15
III.2.2 - Début d'identification compte tenu de la composition chimique et minéralogique....	15
III.2.2.1 - Choix des minerais	15
III.2.2.2 - Etude des diagrammes	17
III.2.2.3 - Conclusion	21

	<u>Pages</u>
III.3 - Dosage gravimétrique des constituants éliminés	22
III.3.1 - Exposé du principe de la méthode retenue...	22
III.3.2 - Description du montage réalisé et conditions expérimentales	22
III.3.3 - Mise au point de la méthode au moyen d'étalons	24
III.3.3.1 - Essais à blanc	24
III.3.3.2 - Essais au moyen de substances minérales étalon	25
III.3.3.3 - Application au dosage du carbone organique	27
III.3.3.3.1 - Les produits étalon	27
III.3.3.3.2 - Résultats expérimentaux	28
III.3.4 - Application à l'étude des minerais phosphatés	30
III.3.4.1 - Conditions expérimentales de l'analyse thermogravimétrique	30
III.3.4.2 - Précision de la méthode	31
III.3.4.2.1 - Fidélité	31
III.3.4.2.2 - Justesse	32
III.3.4.2.3 - Sensibilité	33
III.3.4.3 - Exploitation des résultats expérimentaux	34
III.3.4.3.1 - Etude de la première perte de masse	34
III.3.4.3.2 - Etude de la seconde perte de masse	35
III.3.4.3.3 - Etude de la troisième perte de masse	38
III.3.4.4 - Récapitulatif des données du dosage gravimétrique	44
III.4 - Conclusion	47

IV - ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES SEDIMENTAIRES PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE	49
IV.1 - Description succincte de l'appareil utilisé	49
IV.2 - Exploitation qualitative d'un diagramme ATD	49
IV.2.1 - Présentation d'un diagramme type	49
IV.2.2 - Interprétation des diagrammes ATD des minerais phosphatés	50
IV.2.2.1 - Etude des réactions dans le premier do- maine de température	51
IV.2.2.2 - Etude des réactions dans le second domaine de température	51
IV.2.2.3 - Etude des réactions dans les troisième et quatrième domaines de température	52
IV.2.3 - Intérêt de l'analyse thermique différentielle qualitative - Sa contribution à l'étude du com- portement thermique des minerais phosphatés ...	54
IV.3 - Application de l'analyse thermodifférentielle à la mesure des chaleurs de réaction	55
IV.3.1 - Principe de la méthode	55
IV.3.2 - Conditions expérimentales	57
IV.3.2.1 - Equilibre thermique du moufle	57
IV.3.2.1.1 - Erreurs dues à la géométrie de la tête de mesure	57
IV.3.2.1.2 - Erreurs dues aux différences de com- portement thermique entre la substance de référence et l'échantillon	58
IV.3.2.2 - Choix des conditions expérimentales	60
IV.3.2.2.1 - Eléments interchangeables de la tête de mesure	60

	<u>Pages</u>
IV.3.2.2.2 - Réglages de la baie de mesure	60
IV.3.2.3 - Conclusion à l'étude des conditions expérimentales	64
IV.3.3 - Principe du calcul des éléments de la relation $Q = KS$	65
IV.3.3.1 - Détermination de la quantité de chaleur...	65
IV.3.3.2 - Détermination des surfaces	65
IV.3.4 - Etalonnage des réactions endothermiques	67
IV.3.4.1 - Choix des substances étalon	67
IV.3.4.2 - Exposé des résultats expérimentaux	69
IV.3.4.3 - Examen des résultats	71
IV.3.4.4 - Construction de la courbe de référence ..	74
IV.3.4.5 - Conclusion	77
IV.3.5 - Etalonnage des réactions exothermiques	77
IV.3.5.1 - Choix du type de réaction retenu pour l'étalonnage	77
IV.3.5.2 - Mise au point des conditions expérimentales	78
IV.3.5.2.1 - Choix des étalons	78
IV.3.5.2.2 - Recherche des conditions optimales de combustion	79
IV.3.5.2.2.1 - Préparation des échantillons...	79
IV.3.5.2.2.2 - Influence de l'atmosphère du four	80
IV.3.5.2.2.3 - Influence de la vitesse d'échauffement	82

IV.3.5.3 - Détermination des rendements de combustion..	82
IV.3.5.3.1 - Teneur en carbone des échantillons étalon	83
IV.3.5.3.2 - Calcul des rendements de combustion....	84
IV.3.5.4 - Résultats expérimentaux	85
IV.3.5.4.1 - Détermination des quantités de chaleur dégagées par les étalons	85
IV.3.5.4.2 - Exposé des résultats expérimentaux.....	85
IV.3.5.4.3 - Interprétation des résultats	88
IV.3.5.5 - Conclusion à l'étalonnage des réactions exothermiques	88
IV.3.6 - Additivité des réactions de nature différente ...	89
IV.3.6.1 - Additivité des réactions endothermiques	89
IV.3.6.2 - Additivité des réactions exothermiques	90
IV.3.6.3 - Additivité des réactions endothermiques et exothermiques	91
IV.3.6.4 - Conclusion	93
IV.3.7 - Mesure du bilan des chaleurs de réaction d'un minéral reconstitué	93
IV.3.7.1 - Rappel des réactions constitutives d'un thermogramme type	93
IV.3.7.2 - Composition du minéral reconstitué	94
IV.3.7.3 - Résultats expérimentaux	96
IV.3.7.4 - Conclusion	97
IV.3.8 - Mesure des chaleurs de réaction d'un phosphate naturel	98
IV.3.8.1 - Détermination des chaleurs de réaction par la méthode directe	98
IV.3.8.2 - Détermination par différence des chaleurs de réaction	100
IV.3.9 - Conclusion	101

V - ETUDE DES MINERAIS CALCINES	I03
V.1 - Composition minéralogique	I03
V.2 - Contrôle du traitement par ATD et TG	I04
V.2.1 - Contrôle de l'élimination des matières organiques	I05
V.2.2 - Contrôle de la décarbonatation	I06
V.2.3 - Conclusion	I07
V.3 - Dosage de l'oxyde de calcium libre	I08
V.3.1 - Données théoriques	I08
V.3.1.1 - Principe de la méthode	I08
V.3.1.2 - Détermination de la variation d'enthalpie de la réaction d'extinction de la chaux	II0
V.3.2 - Mesure de l'élévation de température consécutive à l'extinction de la chaux	II0
V.3.2.1 - Description de l'appareil.....	III
V.3.2.2 - Mise en place et réglage préliminaire	II2
V.3.3 - Etalonnage de l'appareil	II3
V.3.3.1 - Etablissement de la droite théorique.	II3
V.3.3.2 - Etablissement de la droite expérimentale	II4
V.3.3.3 - Interprétation des résultats	II6
V.4 - Dosage de l'hydroxyde de calcium	II8
V.5 - Application des méthodes décrites à quelques déterminations	II9
V.5.1 - Influence de l'échantillonnage sur le dosage de CaO	II9
V.5.2 - Influence de la libération de la chaux vive..	I21
V.5.3 - Influence du temps de séjour dans l'air.....	I22
V.5.4 - Vérification de la justesse de la méthode de dosage de la chaux vive	I24
V.5.5 - Cas des minerais renfermant de la dolomite...	I26
V.6 - Conclusion à l'étude des minerais calcinés	I27
CONCLUSION GENERALE	I28
ANNEXE : Effets secondaires de la calcination	I3I

LISTE DES FIGURES

- Figure N° I - Courbe thermogravimétrique du minéral "A"
- Figure N° 2 - Courbe thermogravimétrique du minéral "B"
- Figure N° 3 - Courbe thermogravimétrique du minéral "C"
- Figure N° 4 - Courbe thermogravimétrique du minéral "D"
- Figure N° 5 - Détail du tube laboratoire et du creuset porte-échantillon
- Figure N° 6 - Schéma de principe du couplage thermogravimétrie - Analyse gravimétrique
- Figure N° 7 - Analyse chromatographique des gaz émis du four de l'analyseur thermogravimétrique (Minéral "C")
- Figure N° 8 - Courbe thermogravimétrique et courbe d'analyse thermique différentielle d'un minéral phosphaté
- Figure N° 9 - Courbe d'analyse thermique différentielle du minéral "A"
- Figure N° 10 - Courbe d'analyse thermique différentielle du minéral "B"
- Figure N° 11 - Courbe d'analyse thermique différentielle du minéral "C"
- Figure N° 12 - Courbe d'analyse thermique différentielle du minéral "D"
- Figure N° 13 - Influence de l'atmosphère sur la résolution d'un diagramme d'analyse thermique différentielle
- Figure N° 14 - Droite d'étalonnage - Réaction de décarbonatation de la calcite
- Figure N° 15 - Réaction de décarbonatation de la calcite - Graphe de la courbe

$$K = 0,57 + \frac{0,30}{S}$$
- Figure N° 16 - Courbe de référence - Réactions endothermiques
- Figure N° 17 - Courbes de référence représentatives des variations du coefficient de proportionnalité en fonction de la température
- Figure N° 18 - Courbes de référence représentatives des variations du coefficient de proportionnalité en fonction de la température

- Figure N° 19 - Courbes d'analyse thermique différentielle d'un minerai reconstitué et d'un minerai naturel
- Figure N° 20 - Exploitation quantitative d'une courbe d'analyse thermique différentielle
- Figure N° 21 - Courbe d'analyse thermique différentielle - Courbe des variations d'enthalpie d'un minerai phosphaté
- Figure N° 22 - Mesure du bilan des chaleurs de réaction au moyen de la méthode par différence
- Figure N° 23 - Courbe thermogravimétrique du minerai "A" calciné à 950°C puis post-traité
- Figure N° 24 - Courbe d'analyse thermique différentielle du minerai "A" calciné à 950°C puis post-traité
- Figure N° 25 - Courbes thermogravimétriques du minerai "C" calciné à différentes températures puis post-traité
- Figure N° 26 - Courbes d'analyse thermique différentielle du minerai "C" calciné à différentes températures puis post-traité
- Figure N° 27 - Dosage de l'oxyde de calcium libre - Schéma de l'appareil
- Figure N° 28 - Dosage de l'oxyde de calcium libre - Elévation de température en fonction du temps
- Figure N° 29 - Droite expérimentale exprimant les teneurs en CaO en fonction des élévations de température
- Figure N° 30 - Courbe thermogravimétrique représentant la perte de masse correspondant à la dissociation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Figure N° 31 - Vitesse d'extinction de l'oxyde de calcium
- Figure N° 32 - Evolution de la teneur en oxyde de calcium en fonction du temps
- Figure N° 33 - Variations du paramètre "a" de la maille apatitique en fonction du temps
- Figure N° 34 - Evolution du paramètre "a" de la maille apatitique en fonction de la température
- Figure N° 35 - Diminution de la surface spécifique en fonction de la température de calcination
- Figure N° 36 - I - Courbe ATD
II - Variations du paramètre "a" de la maille apatitique
III - Abaissement des surfaces spécifiques

- Figure N° 37 - Diagrammes infra-rouge d'un minerai phosphaté cru et calciné
- Figure N° 38 - Diagrammes infra-rouge d'un minerai phosphaté prélevé au milieu et aux extrémités d'un four rotatif de laboratoire
- Figure N° 39 - Diagramme infra-rouge d'un minerai phosphaté calciné sous balayage d'azote

NOM DE L'ETUDIANT : BRASSENS Alain

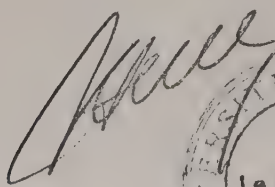
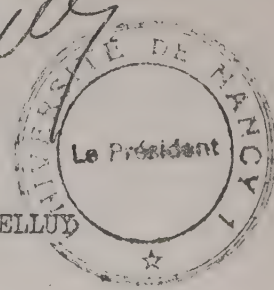
NATURE DE LA THESE : DOCTORAT D'UNIVERSITE

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 15 juillet 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



J.R. HELLUY

